



Developpement des techniques d'analyse par faisceaux d'ions acceleres elementaires (PIXE PIGE) et structurales (HSF-SIMS): - applications a l'analyse des sols sans traitement prealable

B. Nsouli, J.-P. Thomas, M. Fallavier, N. Wehbe

► To cite this version:

B. Nsouli, J.-P. Thomas, M. Fallavier, N. Wehbe. Developpement des techniques d'analyse par faisceaux d'ions acceleres elementaires (PIXE PIGE) et structurales (HSF-SIMS): - applications a l'analyse des sols sans traitement prealable. 2004. in2p3-00020177

HAL Id: in2p3-00020177

<https://hal.in2p3.fr/in2p3-00020177>

Preprint submitted on 8 Jan 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Rapport Scientifique d'étape du projet CEDRE N° 01 T F32 / L24 :
«Développement des analyses par faisceaux d'ions accélérés, élémentaires (PIXE, PIGE)
et structurales (HSF-SIMS): Applications à l'analyse des sols sans traitements préalables»

B. Nsouli ^a, M. Roumié ^a, J.-P. Thomas ^b, M. Fallavier ^b et N. Wehbé ^{b,*}

^a Commission Libanaise à l'Energie Atomique, CNRS, P.O. Box 11-8281 Beirouth, Liban

^b Institut de Physique Nucléaire de Lyon (et IN2P3), Université Claude Bernard Lyon1,
43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France

* Boursier du CNRS libanais

1^{ère} Partie - Développement des analyses élémentaires (PIXE, PIGE)

I Introduction

La caractérisation et la quantification des éléments trace dans une matrice géologique comme le sol permettent non seulement des avancées dans les domaines de l'environnement et de la sécurité alimentaire mais elles constituent un outil important, en science des sols, dans le domaine de simulation de la provenance (roches mères, montagnes, dégradations, etc...).

Au Liban plusieurs groupes de recherche, travaillant dans les domaines de l'environnement et des sciences du sol, sollicitent des analyses d'un grand nombre d'échantillons de sols et demandent de collaborer avec une structure analytique locale sur divers thèmes de recherches. Ceci a motivé l'équipe libanaise pour développer et optimiser des techniques d'analyse élémentaire utilisant les ions accélérés comme la technique PIXE (Particle Induced X-ray Emission) et la technique PIGE (Particle Induced Gamma ray Emission). Ce développement permettra au laboratoire libanais d'être en mesure d'effectuer des analyses multiélémentaires de grande précision sur des échantillons de sol sous forme solide (sans digestion acide de la matrice et extractions). Les techniques analytiques basées sur l'utilisation des ions accélérés, une fois optimisées, offrent la possibilité d'analyser les échantillons sous forme solide donc sans « traitement préalable » et permettent une analyse multiélémentaire (-35 éléments) avec une durée d'acquisition relativement faible (-30-45 minutes). Ceci peut montrer les avantages analytiques majeurs de ces techniques par rapport aux techniques classiques d'analyse élémentaire utilisées dans le domaine d'analyse des sols comme l'Absorption Atomique et le « Plasma Inductif » couplé à la Spectrométrie de Masse. En effet, malgré l'aspect multiélémentaire de ces techniques en utilisant des détecteurs particuliers, multidetecteur pour l'AA et quadripôle pour l'ICP-MS, ces techniques restent lourdes vis à vis de l'analyse des solides. Une mise en solution est « obligatoire » et des procédés d'extraction doivent être utilisés pour palier aux problèmes d'interférences. Ceci présente un inconvénient si un nombre important d'échantillons est à analyser et la quantification de plusieurs éléments est demandée. Par contre, les techniques classiques possèdent des limites de détection très basses (< ppb) si elles sont comparées aux limites de détection sur des cibles *solides* (sans traitement préalable) en utilisant la technique PIXE ou la technique PIGE (<ppm).

Dans ce rapport on présente les résultats obtenus au laboratoire de l'accélérateur *ionique* de la Commission Libanaise de l'Energie Atomique -CNRS libanais. Ces résultats concernent l'analyse des éléments légers (F et B) par la technique PIGE et l'analyse des éléments lourds et semi lourds, dans les sols, par la technique PIXE.

Une application à la détermination des « concentrations naturelles » (Background Values) des éléments Ni, Zn, As, Cu et Pb dans des sols libanais ainsi que la distribution en surface

de ces éléments sera présentée pour la région extrême nord du Liban.

II Partie Experimentale

II 1 -Echantillonnage

L'échantillonnage a été effectué dans la région du Liban Nord (Hamidieh, Halba et Tell-Kallh). Cette région a été choisie pour sa grande diversité en termes de lithologie des sols (terre arable, roche volcanique, etc...). Plus de 40 profils ont été échantillonnés ce qui représente une centaine d'échantillons de sols analysés. Pour chaque profil on a analysé des échantillons de la surface (0-25 cm en profondeur) et des échantillons de différentes épaisseurs (entre 30 cm et 170 cm).

La **Figure 1** montre la localisation des profils d'échantillonnages et les différentes classes lithologiques de la région échantillonnée.

II -2 Preparation des echantillons pour l'analyse

Chaque échantillon de sol a été tamisé à 250 μm afin d'enlever les cailloux et d'autres « impuretés » comme les racines des arables. Ensuite l'échantillon est broyé à l'aide d'un broyeur mécanique possédant une garniture en agate. Cette procédure permet d'avoir des grains avec une granulométrie $< 5 - 10 \mu\text{m}$. La garniture en agate a été choisie afin de ne pas polluer l'échantillon pendant le broyage. L'échantillon est ensuite séché à 105 °C et puis pastillé. Une couche de carbone ultra pur est déposée sur la surface analysée afin de la rendre conductrice et puis l'échantillon est collé par un adhésif conducteur à double face (comme le carbone ou le cuivre) sur le porte-échantillon. La **figure 2** montre quelques étapes de la procédure de préparation d'échantillons pour l'analyse PIXE/PIGE.

II -3 Analyse par PIXE

L'analyse PIXE a été effectuée auprès de l'accélérateur 1.7 MV NEC Tandem du CLEA - CNRS libanais. Un faisceau d'hydrogène de 1 MeV est utilisé pour la détermination des concentrations des éléments majeurs (Mg, Al, Si, K, Ca et Fe) et mineurs (Na, P, S, Mn et Ti). Dans ce cas le détecteur X (SiLi) opère sans filtre particulier. Pour la détermination des traces (Ni, Zn, Cu, Ga, As, Se, Pb, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, W, Y, Ba, V, etc...) un faisceau d'hydrogène de 3 MeV a été utilisé avec une détection X avec un filtre Al de 240 μm .

L'analyse se faisait sous vide de $\sim 0.5 \text{ mPa}$.

Le code GUPIX [6] a été utilisé pour le traitement des spectres PIXE.

La durée de l'analyse pour la première acquisition était de l'ordre de 20 minutes et pour la deuxième une acquisition de 30 minutes, utilisant un faisceau de $\sim 80 \text{ nA}$ d'intensité était suffisante pour avoir des erreurs statistiques $< 2 \%$.

La géométrie de la détection ainsi que le contrôle qualité de l'analyse ont été effectués en utilisant des standards bien connus comme les films micrométriques et les standards sol comme le SL-1, Soil-7, DRN et BEN.

II 4 Analyse par PIGE

La technique PIGE a été mise en œuvre, pour quantifier le bore et le fluor, en utilisant un faisceau d'hydrogène de 3 MeV avec un détecteur de HPGe de 40% d'efficacité relative. Le détecteur est isolé par un cylindre de Pb de 6 cm d'épaisseur. Le traitement des spectres s'est effectué via le programme SPECTR. Des standards externes bien appropriés (B+ ultra pure graphite et F+ ultra pure graphite) ont été utilisés pour la quantification.

III -Analyse des sols par PIGE

III 1 Stratégie de l'analyse des éléments légers (F et B) dans des échantillons de sol par la technique PIGE

III-1-1 Préparation des échantillons

On a effectué l'analyse PIGE pour 6 échantillons sol prélevés de la région Halba. Le tableau 1 montre l'identité des échantillons (site, type, profondeur, et coordonnées).

| ECHANTILLON | SITE | TYPE | PROFONDEUR | LONGITUDE | LATITUDE |
|-------------|-------------|------------|-------------|-----------|----------|
| 1- CL(48) | KOUCHA | ALLUVIALE | 60- 130 cm | 36.1 | 34.563 |
| 2-CL(50) | BALDE | BASALT | 110- 150 cm | 36.143 | 34.562 |
| 3-CL(51) | BALDE | BASALT | 150- 230 cm | 36.143 | 34.562 |
| 4-CL(52) | BALDE FARM | COLLUVIALE | 0 - 30 cm | 36.149 | 34.555 |
| 5-CL(54) | BALDEFARM | COLLUVIALE | > 177 cm | 36.149 ~ | 34.555 |
| 6-CL(56) | DEIR JENNIN | BASALT | 20 - 40 cm | 36.18 | 34.566 |

Tableau 1 : Identité des échantillons

Les échantillons ont été broyés à l'aide d'un broyeur agathe, à base de SiO_2 pour ne pas contaminer l'échantillon, afin d'assurer une granulométrie assez fine $< 10 \mu\text{m}$ pour éviter des problèmes d'hétérogénéité et d'ombrage. Ensuite les échantillons sont pastillés à l'aide d'une presse de 4 tonnes pour une durée de 10 secondes. La matière sol, avant pastillage, est entourée par une faible quantité de borax (acide borique sous forme solide) afin d'assurer une rigidité vis-à-vis de la manipulation de la pastille préparée.

Après pastillage on couvre la surface à analyser de la pastille par une couche très mince (quelques nm) de carbone ultra pur à l'aide d'un évaporateur de C sous vide de 5 Pa.

afin d'assurer une bonne conductivité électrique de cette surface. Ceci évite les problèmes pratiques liés aux effets de charge apportés par le faisceau primaire surtout en ce qui concerne la mesure de la charge exacte des ions primaires bombardant l'échantillon durant l'analyse. Après le dépôt du carbone on colle l'échantillon sur un porte-échantillon en aluminium par une colle conductrice (colle double face en Cu).

Sur la figure 2 on montre les différentes étapes de la mise en forme de l'échantillon avant analyse.

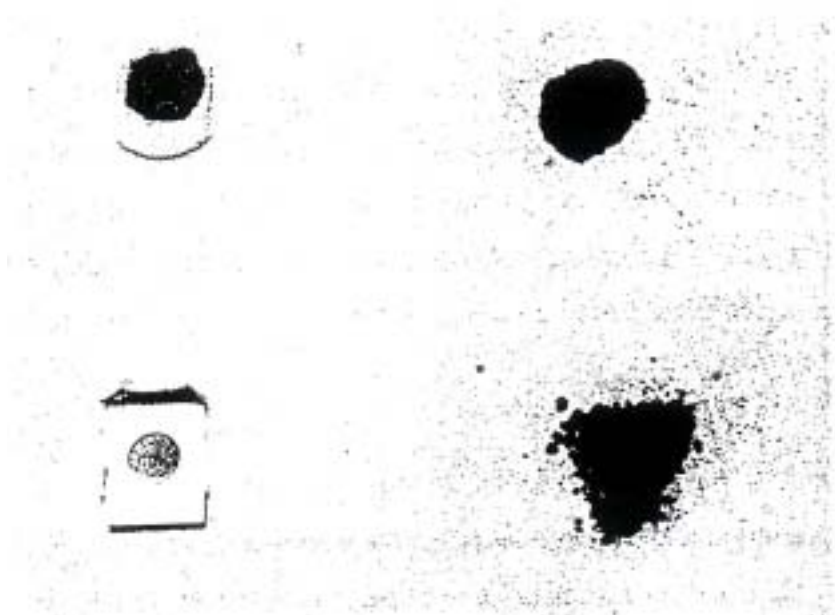


Figure 2 : préparation de l'échantillon (broyage, pastillage, dépôt de carbone, et collage sur le porte-échantillon).

III-1-2 Les standards

Pour l'analyse quantitative on a utilisé des standards externes préparés au laboratoire avec des concentrations connues avec précision en B et en F dans une matrice de graphite ultra pure.

On a préparé une pastille " standard" contenant 0.979 % de F dans du graphite ultra pur. Dans ce but, on a utilisé une poudre de NH_4F (fluorure d'ammonium) qu'on a mélangé avec du graphite, homogénéisé par le broyeur et pastillé sous une pression de 4 tonnes pour une durée de 1 heure.

Une autre pastille " standard" contenant 0.75 % de B a été préparée de la même façon en mélangeant du borax (H_3BO_3) avec du graphite ultra pur.

III-2 Conditions d'analyse

III-2-1 Considérations expérimentales

La technique PIGE utilisée au laboratoire de la commission libanaise de l'énergie atomique CNRS est développée auprès d'un accélérateur électrostatique TANDEM 5 SDH 1,7 MV. Un faisceau de protons (H^+) de 3 MeV a été utilisé pour induire les réactions nucléaires sur le B et le F. L'intensité typique du faisceau utilisé était entre 20 et 50 nA avec un diamètre de 2 mm. Le faisceau est perpendiculaire à l'échantillon placé sous vide et le détecteur Gamma (HPGE) est placé à 45° par rapport à l'axe du faisceau incident. La distance entre le détecteur (HPGE) et la cible a été fixée de façon que le temps mort du détecteur durant l'analyse soit inférieur à 7 %. Ce temps mort sera pris, bien entendu, en considération pour le calcul des concentrations. En outre, le détecteur est proprement protégé avec du plomb dans le but de minimiser le nombre de gammas de la radioactivité naturelle qui peuvent plus ou moins perturber la détection.

III-2-2 Analyse qualitative

Comme on l'a déjà vu dans le chapitre I, la réaction nucléaire induite par faisceau d'ion accélérés engendre la formation d'un nouveau noyau excité comme dans le cas de la réaction $^{19}\text{F}(\text{p}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$. On peut engendrer l'excitation nucléaire du même noyau bombardé

comme dans le cas de la réaction $^{19}\text{F} (p,p\gamma) ^{19}\text{F}$. Dans les deux cas de figure, la désexcitation des noyaux excités produit une émission gamma spécifique. En effet, les énergies de désexcitation nucléaire assurent l'identité de l'élément analysé.

Dans notre cas, on s'intéresse au B et au F. Sur la figure 3 on montre les diagrammes énergétiques nucléaires du B et du F excités par différentes réactions nucléaires.

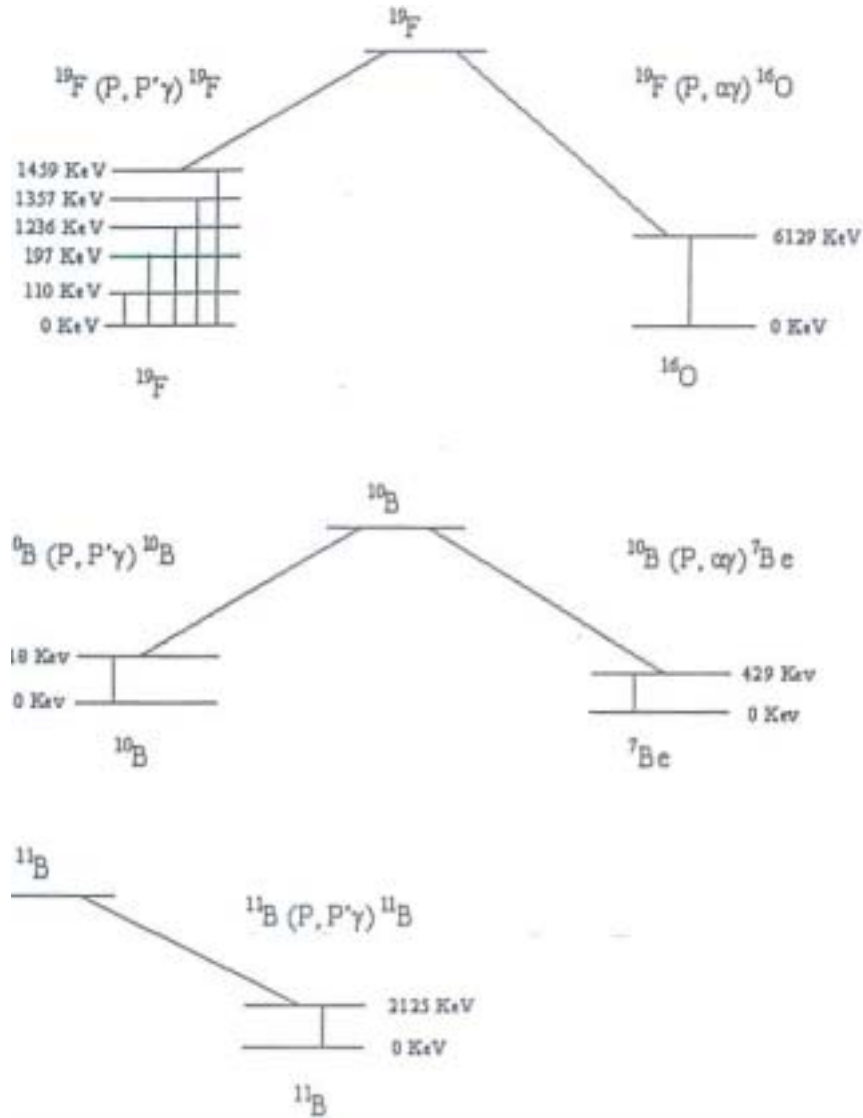


Figure 3 : Diagrammes énergétiques nucléaires du ^{19}F , ^{10}B , ^{11}B

Les gammas caractéristiques du bore sont : 429 KeV, 718 KeV, 2125 KeV tandis que les gammas caractéristiques du fluor sont : 110 KeV, 197 KeV, 1236 KeV, 1357 KeV, 1459 KeV, 6129 KeV [1].

III-2-3 Choix des gammas caractéristiques pour le dosage

Les critères gouvernant le choix d'un gamma caractéristique pour doser un élément bien déterminé sont :

- Avoir une meilleure section efficace (meilleure sensibilité).

b) Ne pas avoir d'interférences avec d'autres éléments.

Dans notre cas, le gamma du fluor de 197 KeV présente un bon compromis [1 3]. Cette transition est la plus probable et on n'a pas d'interférence avec d'autres éléments. De même pour le bore, le gamma de 429 KeV de la réaction $^{10}\text{B}(p,\alpha.\gamma) ^7\text{Be}$ est le plus intense mais il y a un problème d'interférence. En effet, le ^7Li [1,2] donne par réaction nucléaire $^7\text{Li}(p,n\gamma)^7\text{Be}$ avec le ^7Be excité au même niveau de 429 KeV. Pour le gamma de 2125 KeV du ^{11}B on a le même problème d'interférence mais cette fois-ci avec le chlore. Par conséquent, le choix de la quantification utilisant le gamma de 718 KeV est obligé même avec une section efficace assez faible. Ceci limite la détermination du bore avec une très bonne sensibilité.

Notons que le dosage du bore dans une matrice géologique peut être effectué avec une limite de détection de 500-1000 ppm tandis que le fluor pourra être dosé avec des limites de détection beaucoup plus faibles (< 10 ppm).

Sur la figure 4 on montre les spectres PIGE des standards et celui d'un échantillon sol (CL 48). Les différents éléments sont montrés avec les énergies gamma correspondantes. Noter le bon choix du $E_\gamma = 718$ KeV pour le bore et du $E_\gamma = 197$ KeV pour le fluor (pas d'interférence).

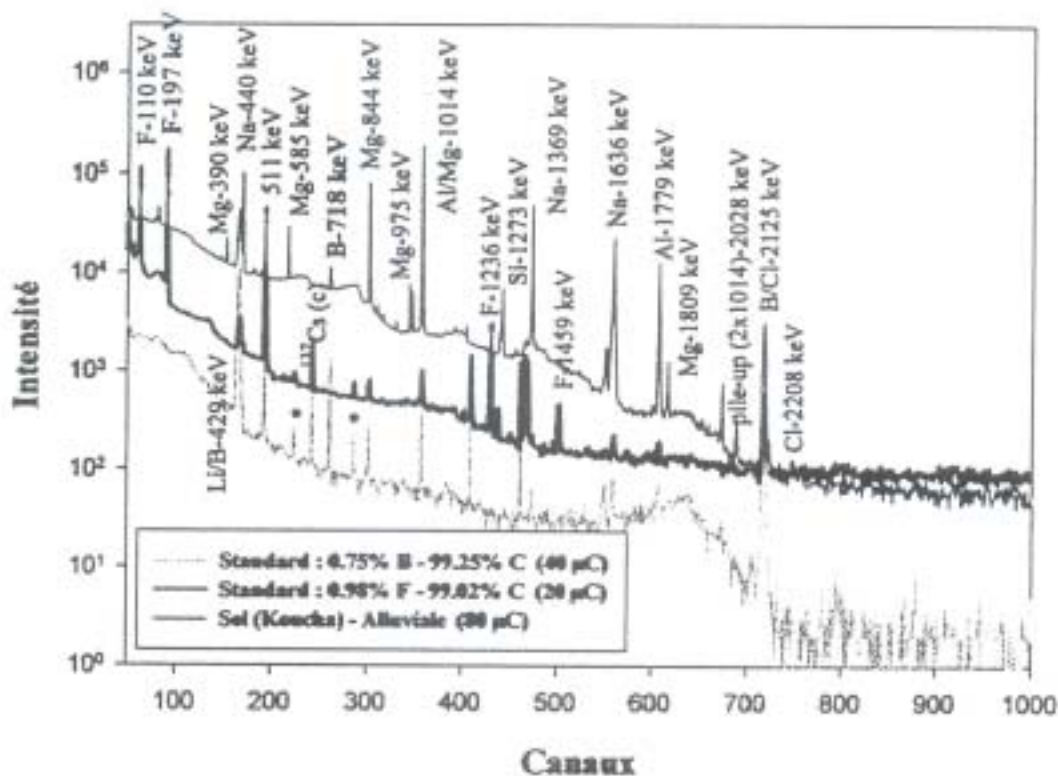


Figure 4: Spectres PIGE des standards Bet F et de l'échantillon sol (CL 48)

III-3 Analyse quantitative

III-3-1 Aspects généraux

L'analyse quantitative repose sur l'utilisation des standards, on peut distinguer deux types de standards: interne et externe.

Un standard interne sera préparé par l'ajout d'un élément étranger à l'échantillon à analyser c-a-d un élément qui n'existe pas dans l'échantillon à analyser. Cet élément doit être ajouté avec une concentration bien précise. Cette préparation demande des précautions particulières au

niveau du choix du standard (poudre ultra pure) et au niveau de l'homogénéité pour chaque échantillon à analyser. Ceci rend l'analyse très critique et très longue. Dans notre cas, le standard externe a été choisi pour éviter les problèmes analytiques cités ci-dessus. En utilisant des standards externes avec le même élément à doser mais bien entendu dans une autre matrice (matrice simple comme le C) le calcul de la concentration de l'élément à doser dans l'échantillon sera donné par la formule suivante :

$$Y_{ech}(i)/Y_{ref}(i) = C_{ech}(i)/C_{ref}(i) \times S_{ref}(E)/S_{ech}(E) \quad (1) \quad [2,3]$$

Avec

$Y_{ech}(i)$ = nombre de coups détectés dans l'échantillon

$Y_{ref}(i)$ = nombre de coups détectés dans le standard

$C_{ech}(i)$ = concentration de (i) dans l'échantillon

$C_{ref}(i)$ = concentration de (i) dans le standard

$S_{ref}(E)$ = pouvoir d'arrêt dans le standard

$S_{ech}(E)$ = pouvoir d'arrêt dans l'échantillon

Cette formule est très simple car dans le cas de l'analyse des standards et des échantillons, on a la même géométrie et on utilise le même détecteur donc même efficacité intrinsèque. De plus c'est le même élément analysé dans l'échantillon et dans le standard donc même section efficace d'émission gamma pour la même énergie.

Dans l'équation (1) la perte d'énergie est valable pour l'énergie E_m = énergie moyenne donnée par la formule suivante :

$$E_m = \frac{\int_0^{E_0} \frac{\delta(E)}{S(E)} dE}{\int_0^{E_0} \frac{1}{E} \cdot \frac{\delta(E)}{S(E)} dE}$$

$$\text{Ou bien } E_m = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{Y_0(E_0)} \cdot \int_0^{E_0} \frac{Y_0(E)}{E^2} \cdot dE}$$

$$\text{Tel que } Y_0(E) = L \cdot \int_0^E \frac{\delta(E)}{S(E)} dE$$

et

$$L = \frac{N \cdot F_A \cdot N_0 \cdot C}{A}$$

Dans ces équations : E_0 = énergie de bombardement (3 MeV)

$\delta(E)$ = section efficace de la réaction nucléaire à l'énergie incidente (E_0)

Y_o = nombre de coups détectés pour E_o
 N = nombre d' Avogadro
 F_A = facteur d' abondance isotopique
 N_o = nombre d'ions arrivant sur la cible
 A = masse atomique
 C = Concentration

Ce calcul est compliqué et difficile. On a besoin de connaître la variation de la section efficace en fonction de l' énergie. Cette équation peut se simplifier en remplaçant E_m par $E_{1/2}$ (qui est déterminée par le graphe de la fonction d'excitation). La différence dans les résultats finaux semble être très faible (<2 %) en simplifiant l'équation (1) via l'introduction de la notion $E_{1/2}$ [2].

Par suite, l'équation (1) pourra s'écrire de la manière suivante :

$$Y_{ech(i)} / Y_{ref(i)} = C_{ech(i)} / C_{ref(i)} \times S_{ref}(E_{1/2}) / S_{ech}(E_{1/2}) \quad (2) \quad [2,3]$$

III-3-2 Quantification du B et du F

III-3-2-1 Détermination des fonctions d'excitation :

$E_{1/2}$ est l'énergie avec laquelle le rendement d'émission gamma en nombre de coups/ μ c/sr devient égal à sa moitié, tel que $y_{1/2} = y_o/2$ avec y_o le rendement pour $E=E_o$ (énergie de l'analyse =3 MeV). Pour déterminer $E_{1/2}$ on diminue progressivement l'énergie du faisceau incident par pas de 50 Ke V afin de tracer les fonctions d'excitation présentées sur la figure 5 .

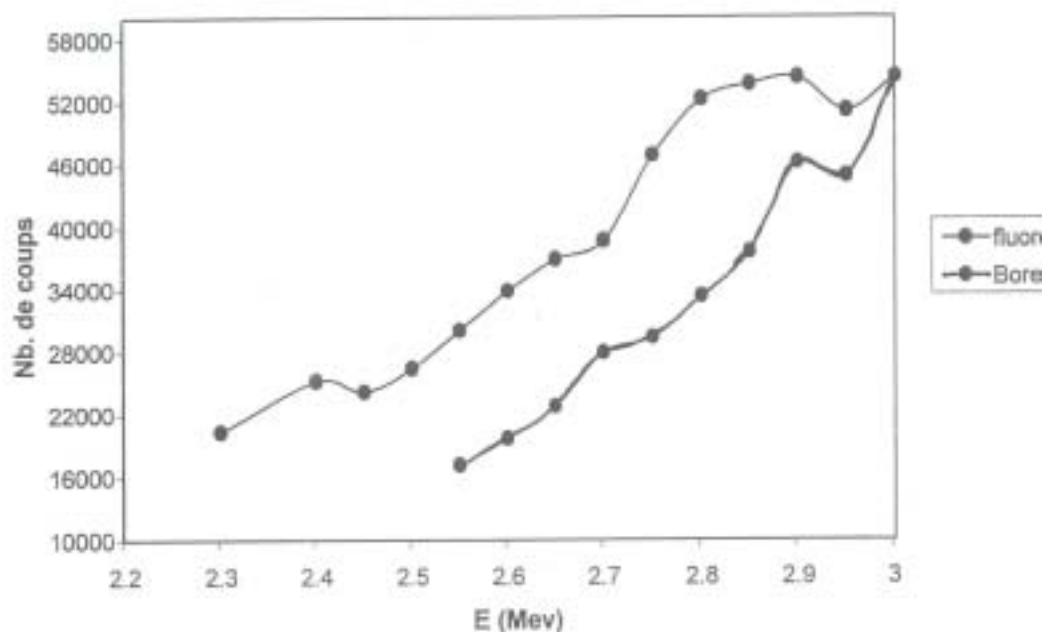


Figure 5 : fonctions d'excitation du bore et du fluor

D'après les courbes de la figure 5 on peut déduire $E_{1/2}(B)=2.7$ MeV et $E_{1/2}(F)=2.5$ MeV

111-3-2-2 Détermination des S(E_{1/2})

Pour la détermination du pouvoir d'arrêt d'un ion à une énergie bien déterminée (ici H⁺ avec E_{1/2} (B)=2.7 MeV, E_{1/2} (F)=2.5 MeV), on a besoin de connaître la composition de la matrice de l'élément analysé. La détermination de la composition des matrices des standards externes déjà préparés est très simple étant donné qu'on a préparé les standards avec du graphite pur. Dans ce cas, pour le standard Bore, la concentration en bore est de 0.75% et celle du carbone de 99.25% et de même pour le standard fluor, la concentration du fluor est de 0.979% et celle du carbone est de 99.021 %. Par contre, pour les échantillons sol, on doit déterminer expérimentalement les compositions majeures et mineures des échantillons en analysant les échantillons par la technique PIXE utilisant des H⁺ de 1 MeV. [4-5]
La matrice de chaque échantillon a été déterminée en assumant que les éléments majeurs et mineurs sont sous forme d'oxydes (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, V, Mn, Fe). Les résultats d'analyse PIXE sont donnés dans le tableau 2 :

| | std(B) | std(F) | CL(48) | CL(50) | CL(51) | CL(52) | CL(54) | CL(56) |
|----|--------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|
| O | - | - | 42.37% | 44.85% | 46.47% | 45.31% | 47.73 % | 45.27% |
| Na | - | - | 0.45% | 1.31% | 0.07% | 0.97% | 0.07% | 0.90% |
| Mg | - | - | 4.24% | 2.80% | 0.58% | 1.74% | 0.35% | 0.76% |
| Al | - | - | 6.97% | 8.25% | 10.83% | 9.50% | 4.87% | 11.68% |
| Si | - | - | 19.08% | 23.58% | 25.53% | 23.88% | 32.49% | 22.34% |
| P | - | - | 0.17% | 0.19% | 0.05% | 0.07% | - | 0.08% |
| S | - | - | 0.09% | 0.03% | 0.15% | 0.07% | 0.05% | 0.13% |
| K | - | - | 0.81% | 0.86% | 1.07% | 0.60% | 0.19% | 0.54% |
| Ca | - | - | 14.45% | 5.73% | 1.20% | 4.41% | 8.52% | 3.33% |
| Cr | - | - | 0.08% | 0.09% | 0.06% | 0.03% | 0.07% | 0.03% |
| Ti | - | - | - | 1.12% | 1.44% | 1.32% | - | 1.95% |
| V | - | - | - | - | 0.05% | 0.02% | - | 0.03% |
| Mn | - | - | 0.14% | 0.15% | 0.17% | 0.16% | 0.07% | 0.16% |
| Fe | - | - | 9.81% | 11.10% | 12.31% | 11.97% | 4.94% | 12.80% |
| B | 0.75% | - | - | - | - | - | - | - |
| F | - | 0.98% | - | - | - | - | - | - |
| C | 99.25% | 99.02% | - | - | - | - | - | - |

Tableau 2: Composition d'elements majeurs et elements mineurs des echantillons analyses.

Les pouvoirs d'arrêts élémentaires $S_{(i)}$ pour $E_{(1/2)} (B) = 2.7 \text{ MeV}$ et pour $E_{(1/2)} (F) = 2.5 \text{ MeV}$ ont été déterminés par le programme GUSCA [6] et les résultats sont donnés par le tableau ci-dessous :

| dE/dX (keV.cm ² .μg ⁻¹) pour $E_{1/2} = 2.5 \text{ MeV}$ | ELEMENTS | dE/dX(keV.cm ² .μg ⁻¹) pour $E_{1/2} = 2.67 \text{ MeV}$ |
|--|----------|--|
| 0.1159 | O | 0.11047 |
| 0.107 | Na | 0.102 |
| 0.1018 | Mg | 0.0971 |
| 0.0944 | Al | 0.09013 |
| 0.097023 | Si | 0.09268 |
| 0.09208 | p | 0.08832 |
| 0.09255 | S | 0.08832 |
| 0.09004 | K | 0.08593 |
| 0.09341 | Ca | 0.089242 |
| 0.08336 | Ti | 0.07963 |
| 0.07394 | Mn | 0.07077 |
| 0.00748 | Fe | 0.007163 |
| 0.1225 | C | 0.1168 |
| 0.1157 | B | 0.11012 |
| 0.1095 | F | 0.1045 |

Tableau 3 : Pouvoirs d'arrêts élémentaires pour $E_{(1/2)} (B) = 2.7 \text{ MeV}$ et pour $E_{(1/2)} (F) = 2.5 \text{ MeV}$:

En appliquant une loi additive comme la loi de Bragg, le pouvoir d'arrêt total pour chaque échantillon pourra être déterminé tout simplement en appliquant la formule :

$$S_{\text{tot}} = \sum C_i S_i$$

C_i étant le facteur d'abondance de l'élément i dans la matrice avec $\sum C_i = 1$

Le tableau 4 montre les résultats de S_{tot} de chaque échantillon analysé pour $E_{(1/2)} (B) = 2.7 \text{ MeV}$ et pour $E_{(1/2)} (F) = 2.5 \text{ MeV}$.

| | S (keV.cm ² .μg ⁻¹) E _{1/2} = 2.5 MeV | S (keV.cm ² .μg ⁻¹) E _{1/2} = 2.67 MeV |
|---------|---|--|
| std (B) | - | 0.11675 |
| std (F) | 0.122373 | - |
| CL(48) | 0.0939572 | 0.089642 |
| CL(50) | 0.094093 | 0.09043 |
| CL(51) | 0.093648 | 0.08934 |
| CL(52) | 0.094116 | 0.08979 |
| CL(54) | 0.100123 | 0.095526 |
| CL(56) | 0.09308 | 0.08879 |

Tableau 4 : Pouvoir d'arrêt total des standards et des échantillons pour E_(1/2) (B) = 2.7 MeV et pour E_(1/2) (F) = 2.5 MeV:

III-3-2-3 Détermination des concentrations en B et F dans les échantillons sols

La détermination du rendement (aire nette sous le pic) d'émission gamma du B et du F (E.γ (B) = 718 keV et E.γ (F) = 197 keV) a été effectuée en utilisant le programme SPECTR de traitement des specters PIGE .Les résultats sont donnés dans le tableau 5 :

| | E(γ)=197 keV(F) cps/μC | E(γ)=718 keV(B) cps/μC |
|----------|-------------------------|------------------------|
| CL(48) | 790 ± 7 | 112 ± 4 |
| CL(50) | 583 : ± 7 | 75 ± 4 |
| CL(51) | 591 ± 6 | 126 ± 4 |
| CL(52) | 403 : ± 6 | 93 ± 4 |
| CL(54) | 75 ± 4 | 18 ± 3 |
| CL(56) | 317 ± 6 | 92 ± 4 |
| Std | 4531± 12 | 122 ± 3 |

Tableau 5 : Nombre de coups par μC des gamma d' énergies E(γ)=197 keV(F) et E(γ) = 718 keV(B)

En utilisant la formule (2), les concentrations en pourcent en B et en F dans les 6 échantillons sols analysés sont présentés dans le tableau 6 ci-dessous :

| | [B] % | ERREUR STATISTIQUE % | [F] % | ERREUR STATISTIQUE % |
|---------|-------|-------------------------|--------|-------------------------|
| CL(48) | 0.52 | ± 0.02 | 0.131 | ± 0.002 |
| CL(50) | 0.36 | ± 0.02 | 0.097 | ± 0.001 |
| CL(51) | 0.59 | ± 0.02 | 0.098 | ± 0.001 |
| CL(52) | 0.44 | ± 0.02 | 0.067 | ± 0.001 |
| CL(54) | 0.135 | ± 0.022 | 0.0132 | ± 0.0005 |
| CL(56) | 0.42 | ± 0.02 | 0.052 | ± 0.001 |

Tableau 6 : Les concentrations en pourcent en B et en F dans les échantillons-sol analysés

IV -Analyse des sols par PIXE

La technique PIXE est optimisée en variant les paramètres suivants:

- 1) Energie de l'ion incident (H)
- 2) Nature et épaisseur du filtre X

La procédure, décrite en haut, utilisant deux acquisitions (1 MeV et 3 MeV) a été adoptée dans un premier temps. Cette procédure permet la détermination des éléments lourds comme Ni, Cu, Zn, As et Pb avec des limites de détection inférieures au ppm. Par contre le Cr et le V ne sont pas détectés avec une bonne précision. Les limites de détection pour ces deux éléments sont autour de 50 et 100 ppm respectivement. Ces limites de détection très élevées sont dues essentiellement aux interférences des « escape peaks » du Fe K_{β} et du 'pile-up' du $CaK_{\alpha} + SiK_{\alpha}$. Pour ces deux éléments il faut trouver un filtre spécial assurant une bonne transmission pour les X du V et du Cr et de minimiser relativement le 'pile-up' et 'l'escape'. Ceci pourra être obtenu en utilisant des 'pine hole filters' bien spécifiques. Cette partie, en cours d'investigation actuellement, sera abordée plus loin, à titre informatif.

Par ailleurs, les limites de détection des éléments comme le mercure (Hg) et le cadmium (Cd), pour des échantillons-sol analysés sous forme solide, sont de 1 et 5 ppm respectivement. Ces valeurs sont nettement plus élevées par rapport aux concentrations habituelles de ces éléments dans le sol (qq dizaines de ppb).

IV 1 -Détermination de la matrice des échantillons sols par PIXE

Sur la figure 6 on montre un spectre PIXE typique d'un sol standard (SL-1) obtenu en bombardant la cible par des protons de 1 MeV.

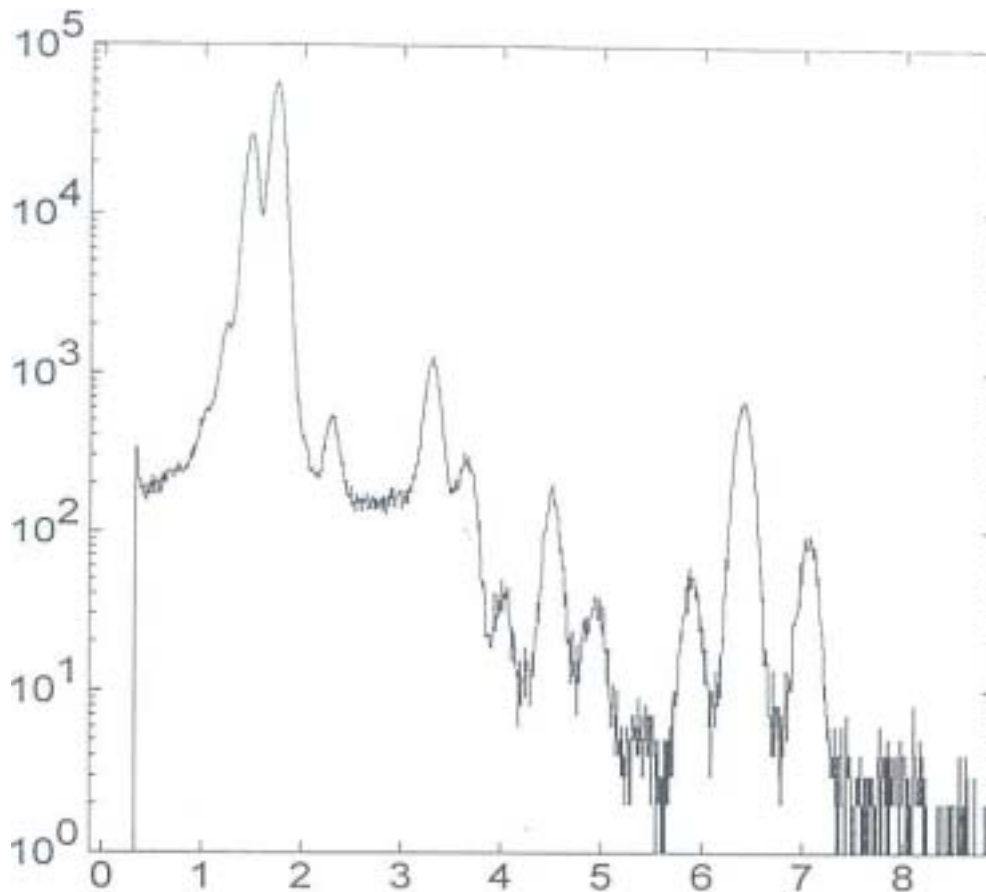


Figure 6 : Spectre PIXE (SL-1) 1 MeV-H⁺

On voit nettement les signatures des éléments comme Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn et Fe. Ces éléments se trouvent normalement sous forme d'oxydes (Na₂O, MgO, Al₂O₃, ..). La simulation des spectres PIXE prend en considération la forme oxyde de chaque élément et l'itération s'arrête quand le spectre simulée coïncide ou presque avec le spectre expérimental. Dans ce cas le programme de simulation, qui tient en considération la nature de l'ion incident et son énergie, l'angle d'incidence, l'angle de détection, l'angle solide de détection, les sections efficaces d'émission X, la variation de cette section efficace avec l'énergie et l'absorption des X dans l'échantillon, donne les concentrations (élément et oxyde) en pourcentage en masse.

IV 2 -Détermination des éléments traces par PIXE

Une fois qu'on a déterminé la matrice, on effectue une deuxième acquisition pour caractériser et quantifier les éléments traces. Dans cette acquisition on utilise des protons de 3 MeV (meilleure section efficace pour la détermination des traces) et on utilise un filtre X en Al de 240 μm pour arrêter totalement les X de moins de 5 keV.

La figure 7 montre le spectre PIXE du SL-1 obtenu sous ces conditions.

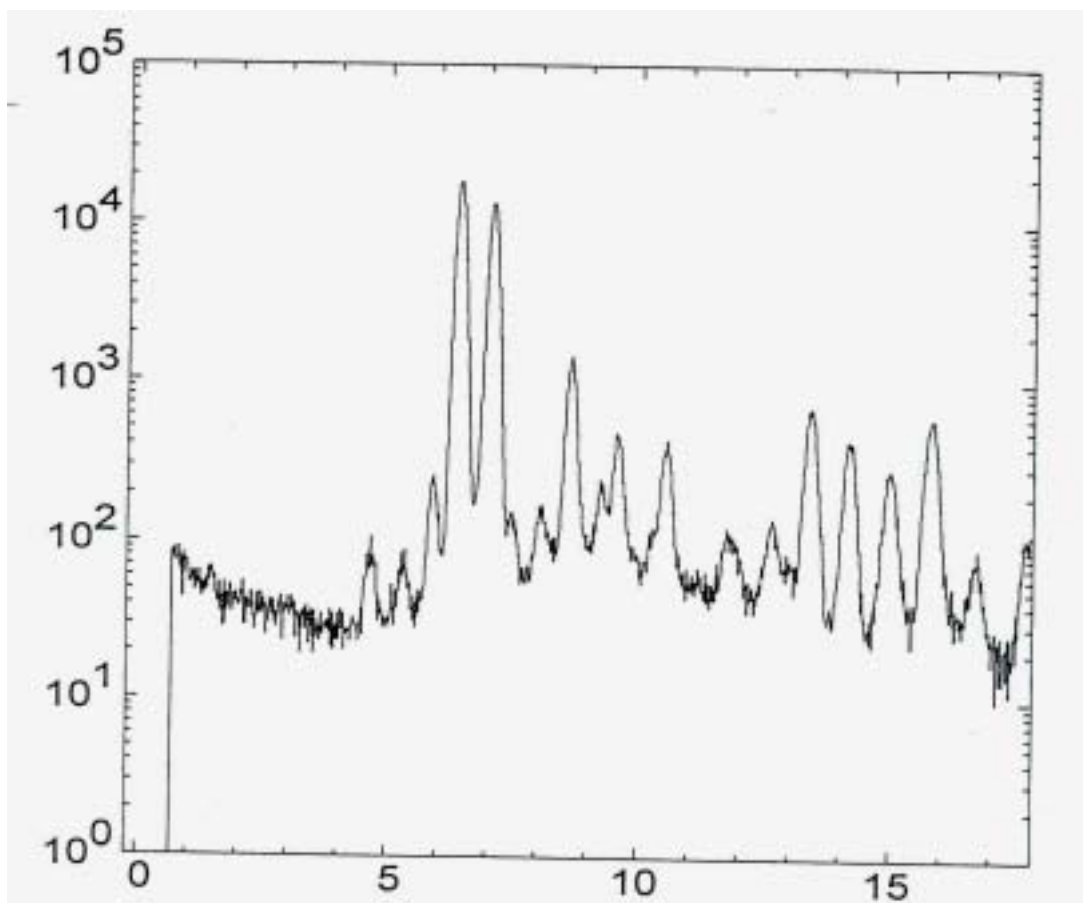


Figure 7 : Spectre PIXE (SL-1) 3 MeV-H⁺ (240 μm Al)

Le tableau ci-dessous montre, pour SL-1, les valeurs certifiées et les valeurs expérimentales obtenues par PIXE 1 MeV/3 MeV et par PIXE de 3 MeV en utilisant un pine-hole filter en Al de 240 μm d'épaisseur.

| Elément | Certifiée | Expérimental 1 MeV/3MeV | Expérimental 3Me V - AI 240 .um Pine hole filter |
|---------|---------------------|----------------------------|--|
| Al | 10.02% % | 10.36 % | 10.33 |
| Si | 24.23 % % | 24.28 % | 23.9 |
| K | 1.24<1.45<1.66 % % | 1.28 % | 1.33 |
| Ti | 0.474<0.517<0.56 % | 0.521 % | 0.58 |
| Mn | 0.330<0.346<0.362 % | 0.377 % | 0.355 |
| Fe | 6.75<6.74<6.91 % | 7.49 % | 6.88 |
| V | 155<170<180 ppm | ----- | 175 |
| Cr | 95<104<111 ppm | ----- | 112 |

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|-------|
| Ni | 37<45<54 ppm | 42.7 ppm | 45 |
| Cu | 24<30<36 ppm | 33.6 ppm | 34 |
| Zn | 213<222<233 ppm | 243 ppm | 228.5 |
| Ga | 19<24<29 ppm | 27 ppm | 25 |
| As | 25<28<31 | 29.5 ppm | 30 |
| Rb | 102<113<124 ppm | 130 ppm | 120 |
| y | 40 ppm | 38.6 ppm | 40 |
| Pb | 30<38<45 ppm | 37 ppm | 40 |
| Zr | 175 ppm | 172 ppm | 173 |

Sur la figure 8 on montre le spectre PIXE du SL-1 obtenu en utilisant un pine hole filter (Al 240 μ m). Les manip 'pine hole filter' sont sous investigations et donnent des résultats très prometteurs vis à vis de la détermination très rapide et précise de plus de 35 éléments simultanément.

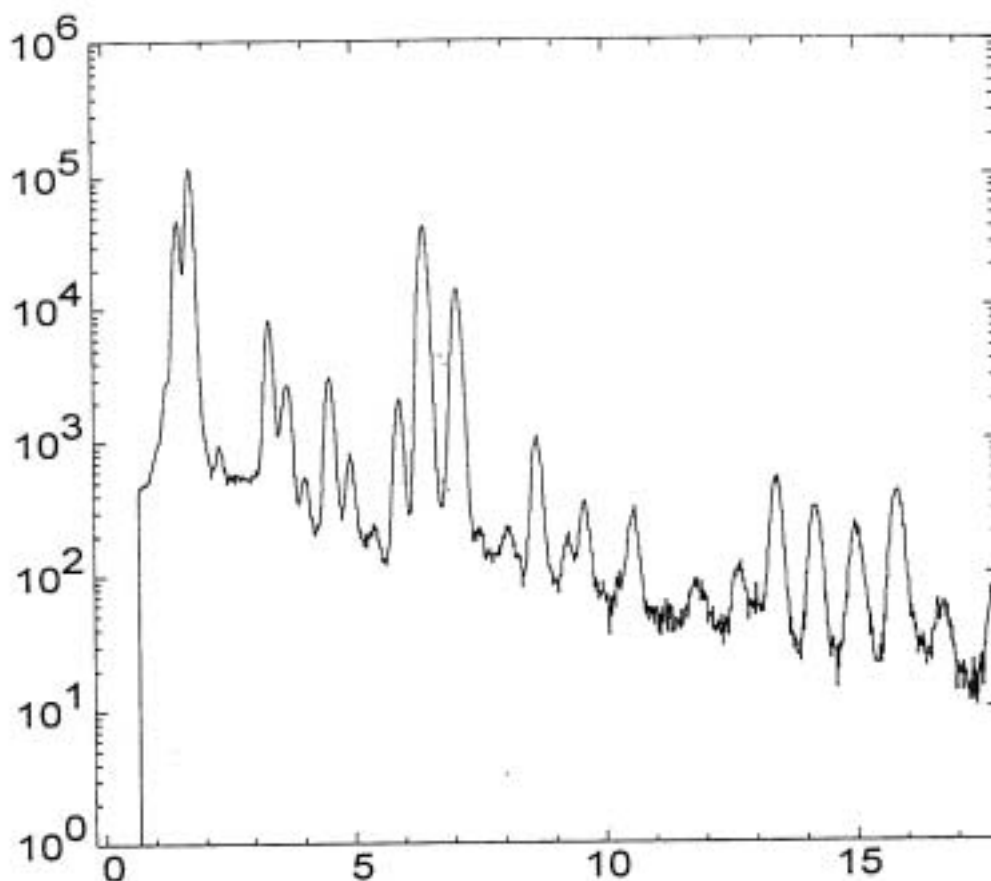


Figure 8 : Spectre PIXE (SL-1) 3 MeV-H⁺ (PineHole 0.3% - 240 μ m)

IV 3 -Exemple d'application: Distribution en surface (0-30 cm) de quelques éléments toxiques par PIXE et détermination des 'background values' pour As, Pb, Cu, Zn et Ni dans une région typique du Liban Nord.

| N° | Land Use Group | BW. | As | Ba | Be | Cd | Co | Cr | Cu | Ga. | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb |
|----|--|--------|-----|------|-----|-----|---------|------|------|-----|-----|------|--------|------|----|
| 0 | Multifunct. Land Use | BW I | 20 | 100 | 1 | 1 | 30 (50) | 50 | 50 | 10 | 0.5 | 5 | 40 | 100 | 1 |
| 1 | Children's. Playground | BW II | 20 | 100 | 1 | 2 | 30 | 50 | 50 | 10 | 0.5 | 5 | 40 | 200 | 2 |
| | | BW III | 50 | 500 | 5 | 10 | 150 | 250 | 250 | 50 | 10 | 25 | 200 | 1000 | 10 |
| 2 | House and smallgardens | BW II | 40 | 200 | 2 | 2 | 100 | 100 | 50 | 20 | 2 | 10 | 80 | 300 | 4 |
| | | BW III | 80 | 1000 | 5 | 5 | 400 | 350 | 200 | 100 | 20 | 50 | 200 | 1000 | 10 |
| 3 | Sports and Playgrounds. | BW II | 35 | 100 | 1 | 2 | 30 | 150 | 100 | 10 | 0.5 | 5 | 100 | 200 | 2 |
| | | BW III | 90 | 500 | 2.5 | 5 | 150 | 350 | 300 | 50 | 10 | 25 | 250 | 1000 | 5 |
| 4 | Parks and Recreation Area | BW II | 40 | 400 | 5 | 4 | 200 | 150 | 200 | 40 | 5 | 20 | 100 | 500 | 4 |
| | | BW III | 80 | 2000 | 15 | 15 | 500 | 600 | 600 | 200 | 15 | 100 | 250 | 2000 | 20 |
| 5 | Industrial and business area | BW II | 50 | 500 | 10 | 10 | 300 | 200 | 500 | 100 | 10 | 40 | 200 | 1000 | 10 |
| | | BW III | 200 | 2500 | 20 | 20 | 600 | 800 | 2000 | 500 | 50 | 200 | 500 | 2000 | 50 |
| 6 | Agricultural Crops Fruits and Vegetables | BW II | 40 | 300 | 2 | 2 | 200 | 200 | 50 | 40 | 10 | 20 | 100 | 500 | 5 |
| | | BW III | 50 | 1500 | 5 | 5 | 1000 | 500 | 200 | 200 | 50 | 100 | 200 | 1000 | 25 |
| 7 | Non -Agrarian Ecosystems | BW II | 40 | 300 | 10 | 5 | 200 | 200 | 50 | 40 | 10 | 20 | 100 | 1000 | 5 |
| | | BW III | 60 | 1500 | 20 | 10 | 1000 | 500 | 200 | 200 | 50 | 100 | 200 | 2000 | 25 |
| N° | Land Use Group | BW. | Se | Sn | Ti | U | V | Zr | Zn | B | Br | F | CN sol | CNt | |
| 0 | Multifunct. Land Use | BW I | 1 | 50 | 0.5 | 2 | 50 | 300 | 150 | 25 | 10 | 200 | 1 | 5 | |
| | | | | | (5) | | | | | | | | | | |
| 1 | Children's. Playground | BW II | 5 | 50 | 0.5 | 2 | 50 | 300 | 300 | 25 | 10 | 200 | 1 | 5 | |
| | | BW III | 20 | 250 | 10 | 10 | 200 | 1500 | 2000 | 125 | 50 | 1000 | 10 | 50 | |
| 2 | House and small gardens | BW II | 5 | 100 | 2 | 5 | 100 | 500 | 300 | 50 | 10 | 500 | 4 | 20 | |
| | | BW III | 10 | 500 | 20 | 20 | 400 | 2000 | 600 | 250 | 100 | 2500 | 40 | 400 | |
| 3 | Sports and Playgrounds. | BW II | 5 | 50 | 2 | 2 | 50 | 300 | 300 | 25 | 10 | 200 | 1 | 5 | |
| | | BW III | 20 | 250 | 20 | 10 | 200 | 1500 | 2000 | 125 | 50 | 1000 | 10 | 50 | |
| 4 | Parks and Recreation Area | BW II | 10 | 200 | 5 | 10 | 200 | 1000 | 1000 | 100 | 40 | 1000 | 5 | 25 | |
| | | BW III | 50 | 1000 | 30 | 50 | 800 | 3000 | 3000 | 500 | 200 | 5000 | 50 | 250 | |
| 5 | Industrial and business area | BW II | 15 | 200 | 10 | 20 | 200 | 1000 | 1000 | 100 | 50 | 1500 | 10 | 100 | |
| | | BW III | 70 | 1000 | 30 | 100 | 800 | 3000 | 3000 | 500 | 250 | 7500 | 50 | 500 | |
| 6 | Agricultural Crops Fruits and Vegetables | BW II | 5 | 100 | 2 | 10 | 100 | 500 | 300 | 50 | 30 | 1000 | | | |
| | | BW III | 10 | 500 | 10 | 50 | 400 | 2000 | 600 | 250 | 150 | 5000 | | | |
| 7 | Non -Agrarian Ecosystems | BW II | 5 | 100 | 2 | 10 | 100 | 500 | 300 | 50 | 30 | 1000 | | | |
| | | BW III | 10 | 500 | 20 | 50 | 400 | 2000 | 600 | 250 | 150 | 5000 | . | | |

Tableau 7 : Classement des sols en relation avec les concentration totales des éléments traces (d'aprèsEickmen and Klope 1993)

Ce tableau montre le classement du sol selon Eickmen-Klocke (norme européenne) en relation avec les concentrations maximales admissibles pour quelques éléments.

La détermination des concentrations des métaux 'toxiques' dans les sols pourra classer ce dernier en s'appuyant dans, un premier temps, sur les critères Eickman-Klockedes. La détermination des 'background values' en métaux lourds dans les sols est très important. Ceci pourra indiquer, d'une part, si le sol est contaminé ou non et pourra renseigner sur la nature de cette contamination.

Environ 110 échantillons-sols originaires d'environ 40 profiles de la région (Halba - Hamidieh) du Liban Nord ont été analysés. Cette région a été choisi pour la diversité de son sol. La distribution en surface des éléments As, Zn, Cu, Pb et Ni respectivement a pu être établie.

Pour le nickel, la concentration en général est élevée et elle dépasse parfois la limite supérieure d'une contamination type BWIII (> 200 ppm). En ce qui concerne le Cu et le Zn, la plupart des sols analysés présentent des valeurs < à la classe de contamination BWII. Les concentrations les plus élevées ont été trouvées pour des sols à base de roches d'origine volcanique.

Pour le Pb et l'As, les valeurs trouvées sont en général dans la catégorie BWI (utilisation multifonctionnelle du sol) à l'exception de quelques 'hot spots'.

Le tableau 8 montre la valeur moyenne, la déviation standard et la valeur la plus élevée pour les 105 échantillons analysés (40 profiles) pour Ni, Pb, Cu, Zn et As en relation avec la nature lithologique du sol.

| Nickel | | | |
|-------------------------|----------------|-----------------|----------------|
| Parent material | Average value* | Standard dev.** | Highest value* |
| Quaternary arable soils | 153.85 | 63.33 | 314 |
| Volcanic rocks | 187.19 | 39.06 | 265 |
| Hard Limestone | 161.4 | 74.22 | 291 |
| Soft Limestone | 134.62 | 18.56 | 156 |
| Lead | | | |
| Parent material | Average value* | Standard dev.** | Highest value* |
| Quaternary arable soils | 14.70 | 10.39 | 48.7 |
| Volcanic rocks | 13.93 | 7.74 | 38 |
| Hard Limestone | 31.48 | 50.06 | 261.5 |
| Soft Limestone | 17.64 | 5.17 | 25.1 |
| Copper | | | |
| Parent material | Average value* | Standard dev.** | Highest value* |
| Quaternary arable soils | 56.11 | 24.94 | 104 |
| Volcanic rocks | 84.50 | 13.94 | 112 |
| Hard Limestone | 54.87 | 25.93 | 83.5 |
| Soft Limestone | 72.78 | 23.85 | 98 |
| Zinc | | | |
| Parent material | Average value* | Standard dev.** | Highest value* |

| | | | |
|-------------------------|----------------|-----------------|----------------|
| Quaternary arable soils | 144.10 | 49.09 | 294 |
| Volcanic rocks | 155.44 | 37.09 | 202 |
| Hard Limestone | 166.27 | 66.69 | 271 |
| Soft Limestone | 181.6 | 73.06 | 296 |
| Arsenic | | | |
| Parent material | Average value* | Standard dev.** | Highest value* |
| Quaternary arable soils | 13.37 | 10.04 | 57 |
| Volcanic rocks | 6.61 | 8.16 | 41 |
| Hard Limestone | 17.44 | 9.90 | 43.6 |
| Soft Limestone | 10.04 | 5.26 | 14.9 |

Tableau 8 : Valeur moyenne, déviation standard et valeur la plus élevée pour les 105 échantillons analysés (40 profiles) pour Ni, Pb, Cu, Zn et As, en fonction de la nature lithologique du sol

Les valeurs de « background values » ou concentration minimale trouvée pour chaque élément étudié, sont présentées en relation avec la nature lithologique du sol dans le tableau 9. Pour le Ni, comme pour le Cu les valeurs les plus élevées sont associées aux roches volcaniques et aux roches calcaires tendres comme roches mères. Pour le Pb et l'As les « background values » sont très faibles. Pour le Zn elles sont fortement liées à la classe lithologique du sol. Ces observations ont donné lieu à des simulations et les résultats indiquent différents modèles d'accumulation des métaux dans les sols, accumulation influencée par les phénomènes d'érosion et de déposition, l'utilisation du sol, sa nature ainsi que celle de la roche mère.

| Parent material | Nickel (mg/kg) | | |
|-------------------------|----------------|-------------|------------------------------|
| Quaternary arable soils | 52 | #8* | IIC (70-143)** |
| Volcanic rocks | 116.5 | #20* | A (0-20)** |
| Hard Limestone | 60 | #32* | Ck (74-120)** |
| Soft Limestone | 115.3 | #29* | B (12-30)** |
| Lead (mg/kg) | | | |
| Quaternary arable soils | 0 | #5* #47* | B2 (90-130)** C (50-80)** |
| Volcanic rocks | 0 | #28* | C (35-150)** |
| Hard Limestone | 8.4 | #56* | Ap(0-15)** |
| Soft Limestone | 12.3 | #16* | AC (30-45)** |
| Copper (mg/kg) | | | |
| Quaternary arable soils | 12 | #1* | A ₁₃ (22-42)** |
| Volcanic rocks | 56.5 | #18* | C (150-230)** |
| Hard Limestone | 6 | #32* | Ck (74-120)** |
| Soft Limestone | 34.9 | #23* | Ap (0-30)** |

| Zinc (mg/kg) | | | |
|-------------------------|------|-------|----------------|
| Quaternary arable soils | 63.7 | # 1* | 13A (52-110)** |
| Volcanic rocks | 22.8 | # 11* | Ap(0-18)** |
| Hard Limestone | 83 | # 43* | A (0-25)** |
| Soft Limestone | 112 | # 23* | Ap (0-30)** |
| Arsenic (mg/kg) | | | |
| Quaternary arable soils | 0 | # 22* | Ap (0-30)** |
| Volcanic rocks | 0 | #9* | C (25-70)** |
| Hard Limestone | 6.6 | # 43* | A (0-25)** |
| Soft Limestone | 4.3 | # 16* | AC (30-45)** |

Tableau 9 : « Background values » des éléments Ni, Pb , Cu, Zn et As, dans les sols analysés en relation avec la nature lithologique

V Conclusion et remarques

La technique PIXE et la technique PIGE ont été optimisées pour la détermination et la quantification de plus de 35 éléments dans une matrice géologique comme les sols. Les domaines d'applications de ces techniques pour l'analyse élémentaire des sols sont vastes et très variés. Des collaborations entre le laboratoire libanais de l'accélérateur ionique avec des laboratoires libanais spécialisés en environnement et en science des sols sont maintenant en place. L'optimisation plus poussée de ces deux techniques est en œuvre (utilisation des pin hole filters, optimisation de l'analyse simultanée PIXE-PIGE, etc...) avec des résultats préliminaires prometteurs qui méritent approfondissement.

Enfin, les résultats obtenus sur la machine libanaise, dans le cadre de ce projet, ont fait l'objet de deux communications acceptées au 161h International Conference on Ion Beam Analysis, 29 juin -04 juillet 2003, Albuquerque-Sandia -USA et une publication est sous presse dans un journal international spécialisé à comité de lecture (Nuclear Instruments and Methods in Physics Research -Section B).

Références

- [11] A. Antila, R. Hanninen and J. Räsänen, *J. Radioanalytical Chem.* 62 (1981) 293
- [21] M. Carvalho, A. Karydas, C. Zarkadas, T. Paradellis, B. Nsouli, M. Kokkoris and A. Cunha, *Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Research B* 179 (2001) 561 (and references herein)
- [3] A. Savidou" X. ,Aslanoglou, T. Paradellis and M. Pilakouta, *Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Research. B* 152 (1999) 12
- [14] S.A.E. Johansson and J.L. Campbell, *PIXE A Novel Technique for Elemental Analysis* (1988), John Wiley and Sons Eds New York
- [5] P. Duerden, E. Clayton, J. Bird and D. Cohen, *Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Research B* 14 (1986) 50
- [6] J. A. Maxwell, J.L. Campbell and W.J. Teesdale, *Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Research B* 43 (1989) 218

2^{ème} Partie - Développement des analyses structurales (PIXE, HSF-SIMS)

Introduction :

La technique SIMS (spectrométrie de masse d'ions secondaires) a été proposée pour la première fois en 1997 (1) comme méthode d'analyse de pesticides adsorbés à la surface de sols par l'équipe américaine du « Idaho National Engineering Laboratory ». Dans un domaine où les techniques d'analyse les plus sensibles s'appliquent essentiellement à des phases liquides résultant de processus d'extraction et de purification, le mérite d'une analyse de surface est évidemment en premier lieu de rendre ces procédures caduques. L'analyse directe d'échantillons « as-received » offre aussi des possibilités nouvelles : - suivi de l'« histoire » d'un échantillon à chaque stade des traitements (ou modifications) qu'il subit – sélection de zones particulières (y compris microscopiques si nécessaires) sur des échantillons par nature inhomogènes, etc. Tout cela bien entendu avec les avantages d'une analyse par spectrométrie de masse, à savoir la détection de la molécule concernée mais aussi de ses fragments caractéristiques dont les intensités respectives peuvent varier en fonction des conditions d'adsorption et de dégradation, ces dernières circonstances pouvant enfin permettre la détection de nouveaux produits.

Les conditions d'emploi de la technique SIMS (ions incidents de quelque dizaine de keV) dite « statique » (faible flux devant assurer une destruction négligeable de la zone exposée durant l'analyse) restent difficiles à maîtriser et il faut très souvent corriger les mesures d'un facteur d'endommagement (2) si l'on veut rester dans des conditions raisonnables de temps d'analyse avec une bonne sensibilité. On a pu montrer (3, 4) que ces restrictions tombaient dans le cas d'emploi d'ions plus énergétiques (de l'ordre du MeV) mieux adaptés à l'analyse de matériaux isolants et avec des instruments permettant des rendements de détection plus élevés (détecteurs à temps de vol ou TOF). C'est le cas en particulier (4) auprès de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPN Lyon en utilisant des ions Ar^{4+} de 12 MeV et en détectant les ions secondaires avec le dispositif schématisé sur la figure 1. Dans un tel dispositif de comptage « ion par ion », (1000 à 10000 ions incidents par seconde) la méthode est évidemment totalement non destructive, la sensibilité résultant de valeurs élevées des rendements, compris entre 0.01 et plusieurs % (ions émis/ions incidents). Cette non-destructivité est une qualité indispensable à l'étude des évolutions des échantillons telle qu'on l'a décrit précédemment et à la crédibilité des résultats expérimentaux sur des échantillons complexes. Enfin, on notera que cette dernière technique qu'on qualifiera de HSF-SIMS (High energy – Solid state – Fast extraction or TOF) a sur la technique LSF-SIMS (Low energy) l'avantage d'une profondeur d'émission plus élevée (plus de 10 nm contre quelques nm) d'où une moins grande dépendance vis-à-vis de contaminations de surface.

A l'exemple de l'équipe américaine, l'objectif majeur de notre étude aura été d'évaluer les performances de notre technique sur un certain nombre de pesticides « courants », et en particulier de déterminer les limites de détection de ces pesticides sur des sols « représentatifs » des préoccupations libanaises. Il convient ici de mentionner qu'à l'exception d'un pesticide, le paraquat, aucune information quantitative ne peut être trouvée dans l'article mentionné (1) et qu'un écart substantiel existe entre ce résultat unique et nos expériences préliminaires sur le pesticide 2,4 D (5), à savoir plusieurs ordres de grandeur sur les sensibilités (de dizaines de ppm à plus de 10 000), d'où l'intérêt de la présente étude. Nous verrons également quels types de problèmes analytiques peuvent être associés à l'utilisation de tel ou tel pesticide, en particulier à travers la détermination de taux de recouvrement sur des surfaces homogènes et les phénomènes éventuels de dégradation.

Dispositifs expérimentaux :

-Conditions d'analyse

Compte tenu du fait que les rendements d'émission secondaire, en régime d'interaction électronique, atteignent leur maximum au voisinage du maximum du pouvoir d'arrêt et augmentent avec la masse de l'ion incident (6), le meilleur compromis qu'on puisse obtenir sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV vertical de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon est la production d'ions argon à l'état de charge 4^+ soit à une énergie de fonctionnement de 12 MeV (pour 3 MV de tension accélératrice). Dans son principe, succinctement résumé plus loin, la détection par temps de vol se fait « ion par ion » ce qui implique des flux incidents moyens extrêmement faibles (entre 2000 et 5000 ions incidents /s). Cette réduction d'intensité s'opère par collimation du faisceau analysé après que l'interposition d'un film mince de carbone de $9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ait permis d'« homogénéiser » le faisceau qu'on détecte en position et en taille à l'aide d'un détecteur solide (barrière de surface, voir schéma de la figure 1). Dans les meilleures conditions on réalise un spot très homogène de l'ordre de 0.5 mm, qu'on aligne sur l'axe optique du détecteur en temps de vol : la collection des ions secondaires est alors proche de 100%.

La partie schématique de la figure 1 illustre les différents modes de fonctionnement de la détection à temps de vol. Le module qui permet de générer de tels spectres est un convertisseur temps-amplitude (repéré comme TDC sur la figure) qui permet pour un signal start d'enregistrer jusqu'à 256 signaux stops et de restituer des signaux dont l'amplitude est proportionnelle à la différence de temps start-stop (7). Ces signaux stops sont bien entendu générés après que les ions secondaires aient « volés » dans le tube après avoir été identiquement (pour une charge donnée – essentiellement unitaire) accélérés sous la tension de l'électrode d'extraction (ici 5 kV sur 2mm), et qu'ils aient, après des temps différents produit un signal électronique dans le détecteur à galettes microcanaux (MCP detector sur la figure). La génération du signal start est l'élément déterminant de cette méthode. 1/ Si la cible est suffisamment mince pour que la particule incidente la traverse, elle peut alors être directement détectée par la diode à barrière de surface (SBD sur la figure) qui génère le signal start ; c'est la méthode « Start diode » : elle permet la détection aussi bien des ions secondaires positifs que négatifs (suivant la polarisation de la cible). 2/ Si la cible est épaisse, on ne détectera que les ions négatifs, en profitant du fait qu'il y a toujours suffisamment d'électrons émis à l'impact de la particule incidente et que ces électrons arrivent toujours les premiers au détecteur MCP. Il suffit alors de dupliquer le signal émis par le MCP : le signal direct permet de générer le signal start qui va enregistrer la même séquence de signaux, mais retardée de façon adéquate : c'est la méthode « Start électrons ». Enfin, 3/ la méthode dite « Start Feuille » pourrait être utilisée dans un proche avenir. Elle consiste à interposer sur le faisceau incident une feuille très mince de carbone, montée dans un dispositif dit « Prise de temps » qui permet d'enregistrer l'émission électronique consécutive à l'interaction de l'ion incident et de générer un signal électronique de start. Cette méthode est évidemment la plus intéressante mais elle est très dépendante des caractéristiques du faisceau incident (dispersion plus au moins importante d'où conditions d'alignement draconiennes). Les points 1/ et 3/ permettent de mieux comprendre l'intérêt du compromis que nous avons réalisé en utilisant des Ar de 12 MeV dont la transmission autorise le choix de substrats en mylar aluminisé jusqu'à $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Dispositifs expérimentaux

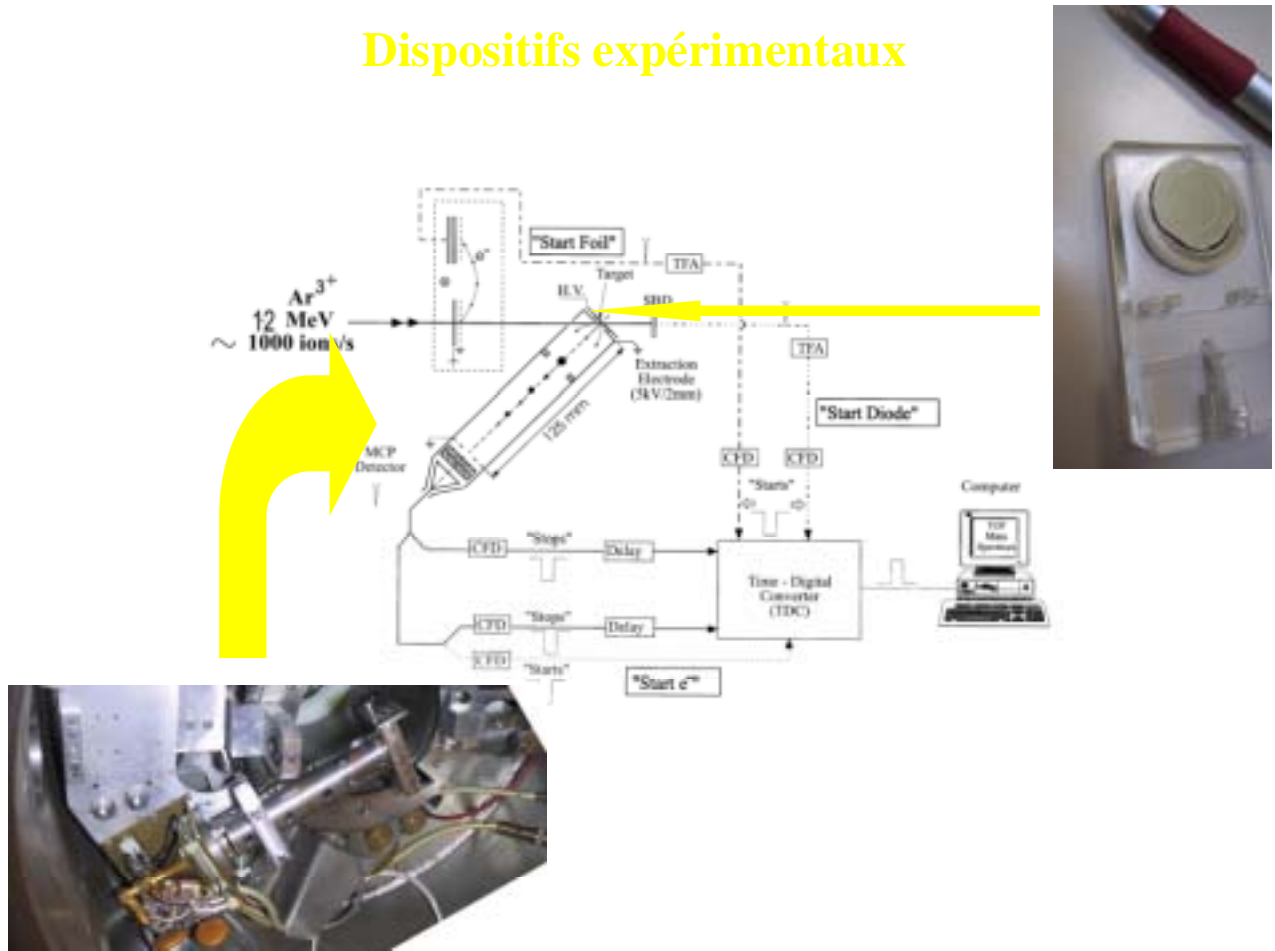


Figure 1 : Schéma du dispositif de détection en temps de vol : sont représentés en médaillon la photo du détecteur dans la chambre vue de dessus ainsi que le porte-cible dont seule la partie centrale est portée à la tension d'extraction. Une cible (échantillon de sol) est posée sur cette partie centrale

De par sa compacité un tel dispositif sacrifie délibérément la résolution en masse à l'efficacité de détection. On verra ainsi que les rendements d'émission (ions détectés par ion incidents) sont très souvent supérieurs au %. Par contre la résolution est typiquement de 80 à la masse 40 de 200 à la masse 130 et de 300 à la masse 250. Mentionnons ici qu'un réflecteur électrostatique associé à base de temps plus longue (2m au total) permet d'atteindre 8000 à 1000 daltons.

Enfin, si l'on considère qu'un spectre exploitable est obtenu en une dizaine de minutes, la probabilité de recouvrement des zones modifiées par des impacts successifs (diamètres de l'ordre du nm) est négligeable. L'analyse est donc totalement non destructive, ce qui autorise le suivi de divers traitements sur le même échantillons.

-Préparation des échantillons :

Si l'objectif essentiel de ce travail consiste à analyser des échantillons « réels » de sols de nature et granulométrie variables imprégnés de pesticides à diverses concentrations, il est extrêmement utile de déterminer des limites de détection sur des substrats de référence

comme l'aluminium ou le mylar aluminisé. Ceci permet en particulier de déterminer des limites de détection en termes d'épaisseur massique moyenne, correspondant aux plus faibles taux de recouvrement mesurés. Sur le matériau hétérogène que constitue le sol, cette valeur peut-être convertie en valeur limite de concentration en ppm, connaissant la surface spécifique du matériau (en m²/g).

N.B. : 1 monocouche correspond approximativement à 0.1 µg/cm²

Une teneur de 1000 ppm pour un sol de 1 m²/g correspond à une épaisseur de matériau adsorbé de 0.1 µg/cm² soit la monocouche.

Les imprégnations de sol sont réalisées à partir d'une solution de 50 µl du pesticide dilué dans un solvant adéquat répandue dans 0.2 g de sol dans un cristalliseur de 5 cm de diamètre. Après homogénéisation, on laisse le solvant évaporer à l'air pour un minimum de 12 heures. Les teneurs annoncées sont calculées pour une adsorption complète du pesticide par le sol, sans interférences des parois du cristalliseur.

Après séchage, le sol est pastillé sous une compression de 2 tonnes/cm² pour donner un échantillon de 8 mm de diamètre pour 2 à 3 mm d'épaisseur.

De mêmes quantités de 50 µl du pesticide dilué ont été déposées sur des substrats soit d'aluminium massif, soit de mylar aluminisé de 3.5 µm d'épaisseur. On peut soit laisser la goutte sécher pour les fortes concentrations (épaisseurs) soit utiliser la technique de spin-coating (rotation plus ou moins rapide du substrat) pour évaporer rapidement le solvant et avoir un dépôt le plus homogène possible aux faibles concentrations (épaisseurs). Il faut dans les deux cas mesurer la surface du dépôt pour déduire l'épaisseur massique des dépôts.

Résultats :

Quatre pesticides ont été testés au cours de deux campagnes d'expériences. Même si, chronologiquement, la première a été consacrée exclusivement au glyphosate, nous présentons d'abord les résultats relatifs aux trois pesticides norflurazon, oxyfluorfen et malathion.

NORFLURAZON :

Le norflurazon, dont la formule est représentée sur la figure 2, est soluble dans l'éthanol. Ceci permet de préparer des dépôts homogènes sur des substrats de mylar aluminisé par la technique de spin-coating. On peut ainsi obtenir des spectres de temps de vol aussi bien en négatif qu'en positif, tels ceux présentés sur la figure 3, à partir d'un échantillon de 136 µg/cm²

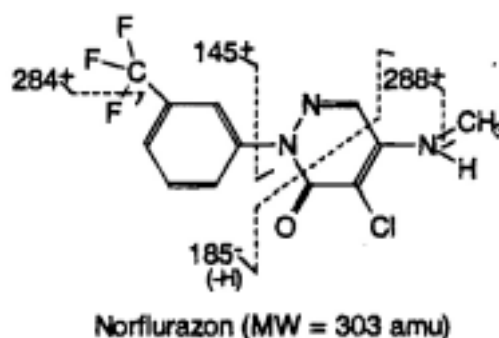


Figure 2

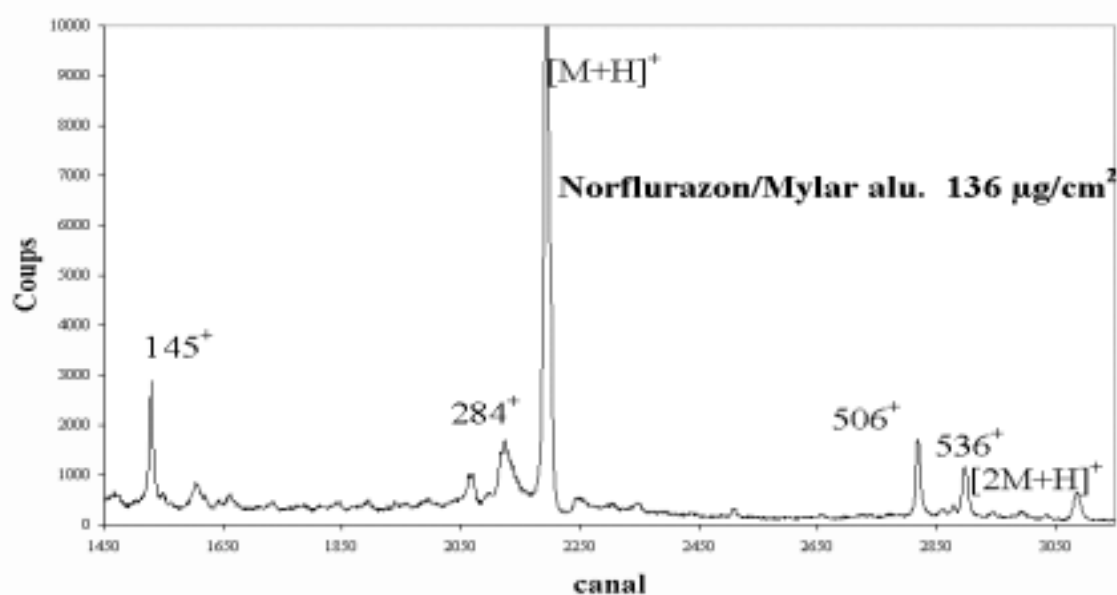
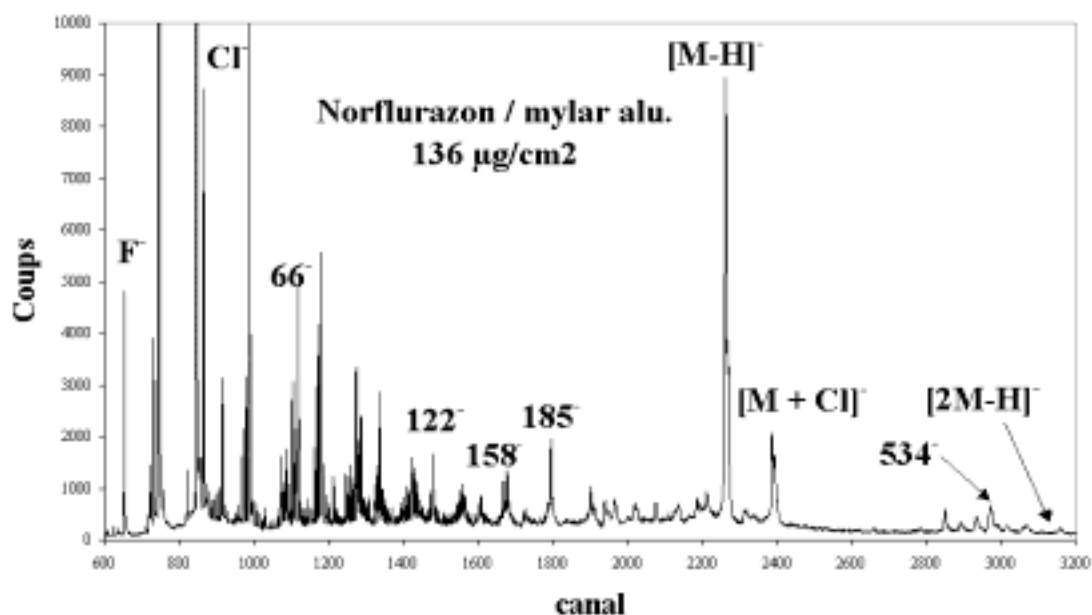


Figure 3 : Spectres TOF du norflurazon, en haut émission négative, en bas, positive.

La fragmentation de la molécule sous l'impact des ions incidents conduit à l'émission de nombreux ions secondaires dont les plus évidents sont suggérés sur la figure 2. Parmi les nombreux pics caractéristiques, on notera en négatifs :

-F⁻, 66⁻, 122⁻, 158⁻, 185⁻, [M+Cl]⁻, 534⁻ et [2M-H]⁻, le pic à la masse 66 étant le plus intense.

-la molécule déprotonée, [M-H]⁻ ainsi que Cl⁻ présentent cependant les rendements les plus élevés.

Pour les positifs, la molécule protonée [M+H]⁺ a l'émission la plus intense (rendement à 30% au maximum) mais on observe également 145⁺, 284⁺, 506⁺, 536⁺ ainsi que [2M+H]⁺

Les évolutions des rendements d'émission de ces divers ions en fonction de l'épaisseur des dépôts sont montrées sur la figure 4 pour les ions négatifs :

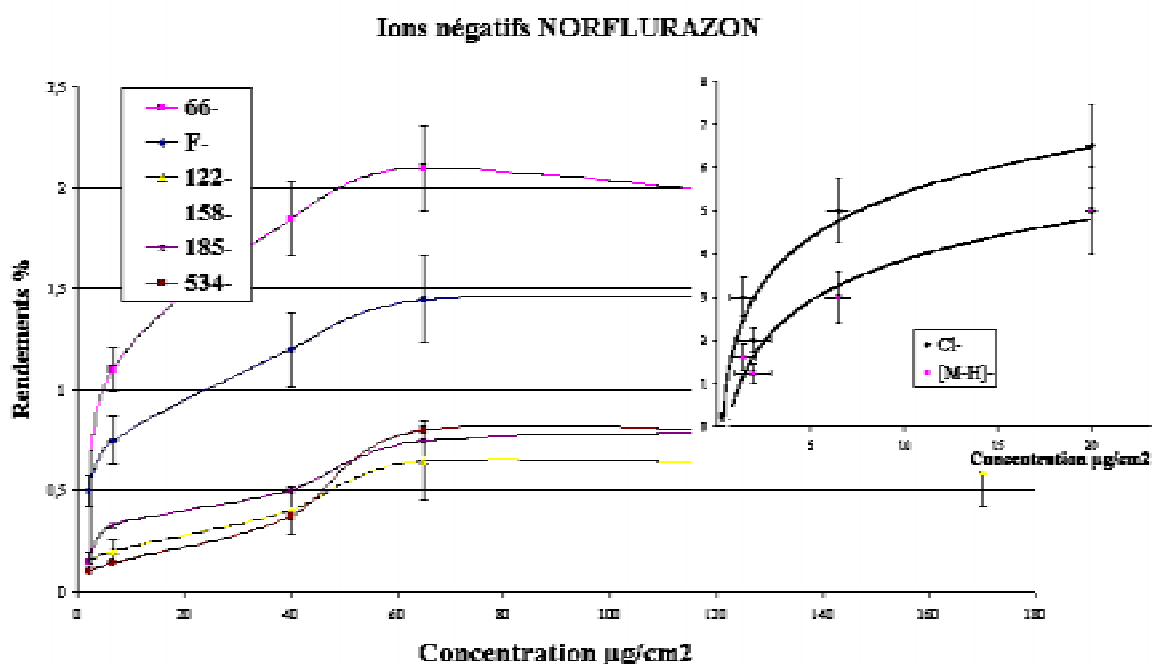


Figure 4 : Variation des rendements des deux catégories d'ions négatifs du norflurazon en fonction de l'épaisseur des dépôts sur mylar aluminisé.

Compte tenu du fait que dans la technique utilisée les ions sont émis d'une profondeur de l'ordre de 10 nm, l'évolution de ces rendements est caractéristique du recouvrement des couches déposées : tant que les couches sont homogènes et d'épaisseur de l'ordre de la profondeur d'échappement des ions, les rendements sont pratiquement constants. Une première zone de décroissance traduit indique que l'épaisseur devient inférieure à cette profondeur d'échappement. L'évolution brutale aux faibles valeurs est caractéristique de taux de recouvrement inférieurs à 1.

Ainsi qu'on peut l'observer dans le médaillon de droite, Cl^- (mais aussi 66^-) sont encore détectés aux plus faibles épaisseurs ($0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) alors que $[\text{M-H}]^-$ est observé jusque vers $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

En ce qui concerne les ions positifs, la sensibilité n'est pas meilleure que $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour $[\text{M+H}]^+$, essentiellement en raison d'interférences avec certains ions émis par le substrat de mylar aluminisé. Ce problème d'interférences sera détaillé plus loin dans le cas de l'oxyfluorfen.

On notera, à l'issue de ces mesures que si l'adsorption est du même ordre sur le sol, on peut s'attendre à des valeurs comprises entre 50000 et 5000 ppm suivant que la surface spécifique est de l'ordre de 10 ou de $1 \text{ m}^2/\text{g}$

De fait, on détecte sans problème les pics F^- , Cl^- , 66, $[\text{M-H}]^-$, $[\text{M+Cl}]^-$ sur des sols imprégnés à 40000 et 5000 ppm comme le montre les spectres de la figure 5

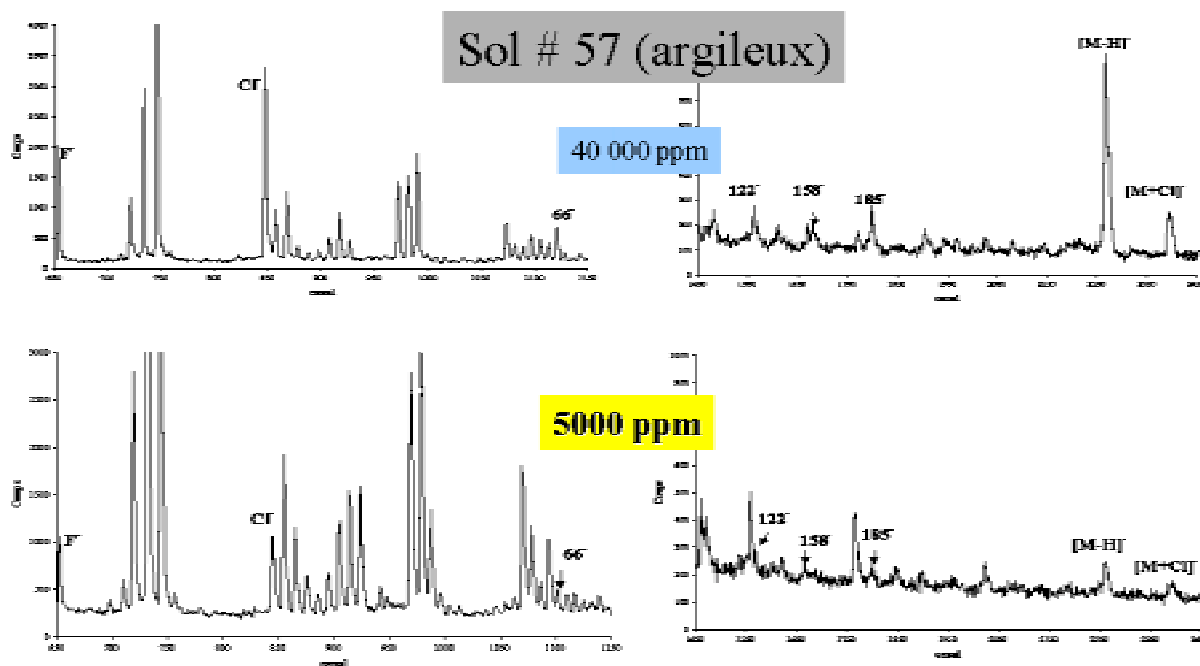


Figure 5 : Spectres TOF d'ions négatifs obtenus sur un sol argileux imprégné à 40000 (haut) et 5000 ppm (bas)

Pour la préparation à 2000 ppm aucun pic n'est détecté à l'exception de F^- et Cl^- mais les teneurs mesurées sont comparables à celles du sol vierge.

Enfin, si on analyse ces mêmes échantillons après 4 jours de stockage à l'air on constate une baisse marquée des rendements : $[M-H]^-$ diminue d'un facteur 1.6 pour le sol 57 et d'un facteur 5 pour le sol 124 (sableux). Cette diminution est compatible avec les valeurs des rendements trouvés avec la solution à 5000 ppm préparée au bout de ces 4 jours :

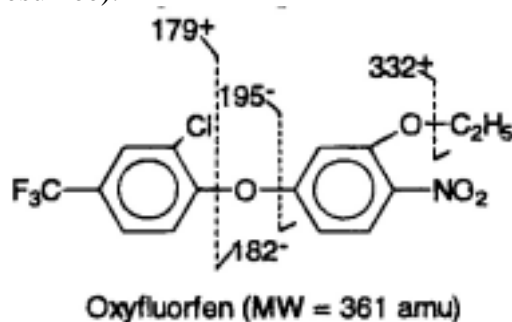
Ainsi si pour le sol 57 le rendement passe de 0.82% à 0.5% pour le 40000ppm, un rendement de 0.04% pour le 5000ppm correspond bien au rapport 12.5 entre les 2 concentrations. De même pour le sol 124 pour lequel le rendement passe de 1.00% à 0.21% pour le 40000ppm et qu'il est mesuré à 0.021% pour le 5000ppm.

Il semble donc bien, dans cet exemple qu'on assiste à une dégradation de la solution et pas à une évolution dans l'échantillon, éventuellement due à son passage sous vide.

OXYFLUORFEN :

L'Oxyfluorfen est soluble dans l'acétone et dans une moindre mesure dans l'éthanol. Si on laisse sécher une goutte de pesticide à forte concentration dans l'acétone, elle aura des difficultés à s'étaler sur de l'aluminium massif. Si la surface est difficile à déterminer avec précision, le dépôt est homogène (au sens du recouvrement) et c'est celui qui conduit aux rendements les plus élevés (3 ou 4 fois

celui de spin-coating de même épaisseur présumée).



Un tel dépôt permet d'observer les ions négatifs caractéristiques de l'oxyfluorfen, comme le montre la figure 6:

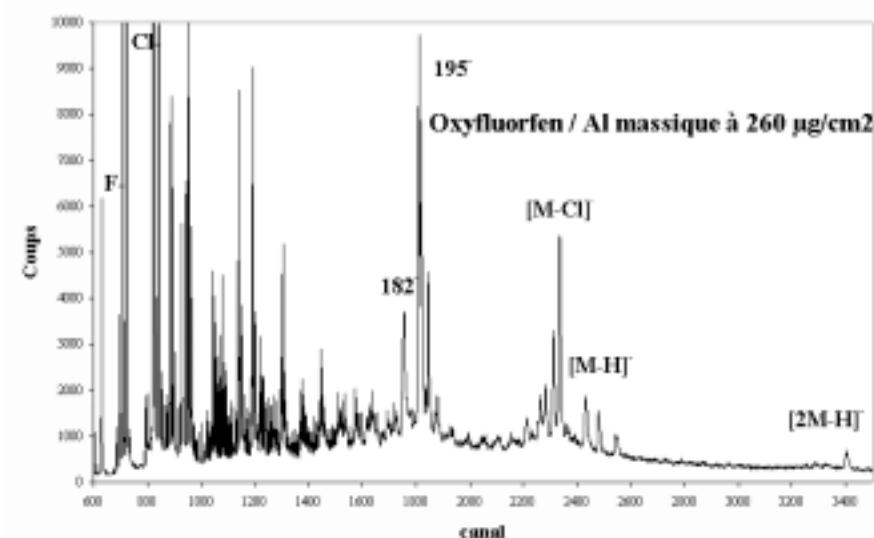


Figure 6

F⁻, Cl⁻, mais aussi les fragments 182⁻ et surtout 195⁻ sont bien observés, en plus de la séquence [M-Cl]⁻, [M-H]⁻ et [2M-H]⁻

Un tel échantillon a été réanalysé deux et trois jours après sa préparation sans qu'on ait pu observer une évolution notable des rendements des pics caractéristiques.

Même pour des concentrations élevées comparables les rendements mesurés sur des cibles préparées par spin-coating sont notablement plus faibles (d'un facteur 3 à 4). De telles cibles se révèlent par ailleurs très inhomogènes aux basses concentrations où se forment apparemment des îlots comme on le démontre un peu plus loin.

Des courbes de recouvrement ont pu être obtenues à partir de dépôts spin-coating sur mylar aluminisé (positifs et négatifs) aussi bien à partir de solutions acétone et éthanol, mais il y a une grande disparité de valeurs expérimentales à cause du phénomène qu'on vient de décrire et qui est bien illustré par la figure 7.

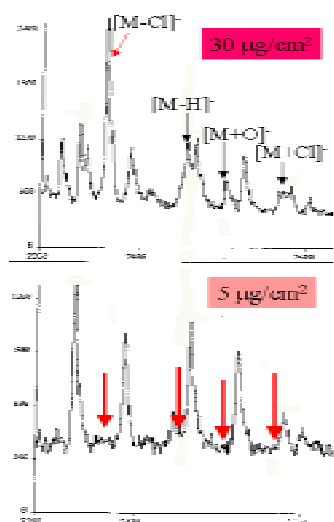


Figure 7

Pour l'échantillon de 30 µg/cm² on peut remarquer que les pics correspondant à [M-H]⁻ et [M+Cl]⁻ présentent une structure en doublets à cause d'interférences avec des pics attribuables au substrat de mylar aluminisé, ce qui est confirmé par le spectre de l'échantillon à 5 µg/cm² où les flèches montrent la disparition des pics caractéristiques accompagnée par un rehaussement des pics du substrat. C'est cette révélation progressive de zones plus ou moins importantes de la surface du substrat qui limite la précision des mesures aux basses concentrations.

Pour cette valeur de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ les pics caractéristiques de F^- , Cl^- , 182^- et 195^- sont toujours détectés. On ne peut espérer des améliorations notables avec la détection des positifs. Le rendement de $[\text{M}+\text{H}]^+$ quoi qu'étant supérieur à celui de $[\text{M}-\text{H}]^-$ reste plus faible que celui du fragment 195^-

Rappelons que le dépôt sur Al, montré figure 6, laissait présager des sensibilités largement au-dessous du $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Les résultats **sur les sols** confortent ces prévisions : les pics 182^- , 195^- , $[\text{M}-\text{Cl}]^-$, $[\text{M}-\text{H}]^-$, voire $[\text{2M}-\text{H}]^-$ sont bien observés à 40000 ppm. Par contre, à 20000 ppm on ne détecte plus $[\text{M}-\text{H}]^-$ et ses voisins mais le pic 195^- est toujours présent : il est encore détectable à 5000 ppm.

En ce qui concerne l'évolution des cibles avec le temps, on a observé 4 jours après l'imprégnation du sol à 40000 ppm, l'existence de fortes inhomogénéités de concentration à la surface. Une tache blanche est apparue dans laquelle les rendements sont augmentés d'un facteur 4 à 5, alors qu'une analyse à côté de cette tache fait apparaître une diminution des rendements du même ordre de grandeur que l'augmentation constatée sur la tache.

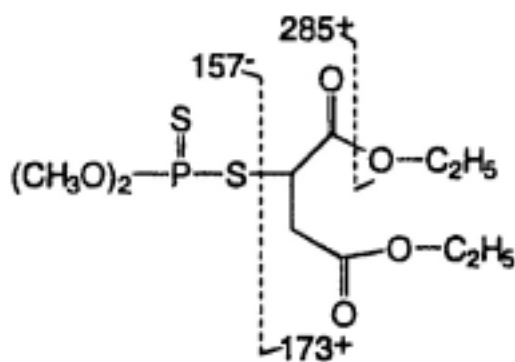
Une analyse de l'autre face de l'échantillon, où rien d'apparent n'est détectable visuellement, redonne des rendements conformes aux valeurs initiales. On en conclut provisoirement que des phénomènes du type ségrégation sont possibles, mais pas nécessairement une dégradation de la solution mère.

Enfin, même si on n'a pas fait systématiquement des tests d'homogénéité sur ces pastilles, on mentionnera que les deux échantillons de sols donnent des résultats comparables.

MALATHION :

Le Malathion, pur à l'état liquide est soluble dans l'eau. Les cibles préparées par spin-coating sont manifestement peu homogènes et il est extrêmement difficile d'estimer la surface recouverte.

Les seuls dépôts sur mylar aluminisé suffisamment homogènes correspondent à des valeurs de concentration plutôt élevées. La figure 8, obtenu pour un échantillon de l'ordre de $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ permet d'identifier les principaux ions négatifs.



Malathion (MW = 330 amu)

Les fragments caractéristiques sont essentiellement le 157^- et dans une moindre mesure le 63^- et le 79^- . Ce dernier pic fait partie d'une série pour laquelle certains sols possèdent des pics qui peuvent interférer. C'est vrai, comme on va le voir, du 95^- , et surtout de la série 179^- , 197^- et 239^-

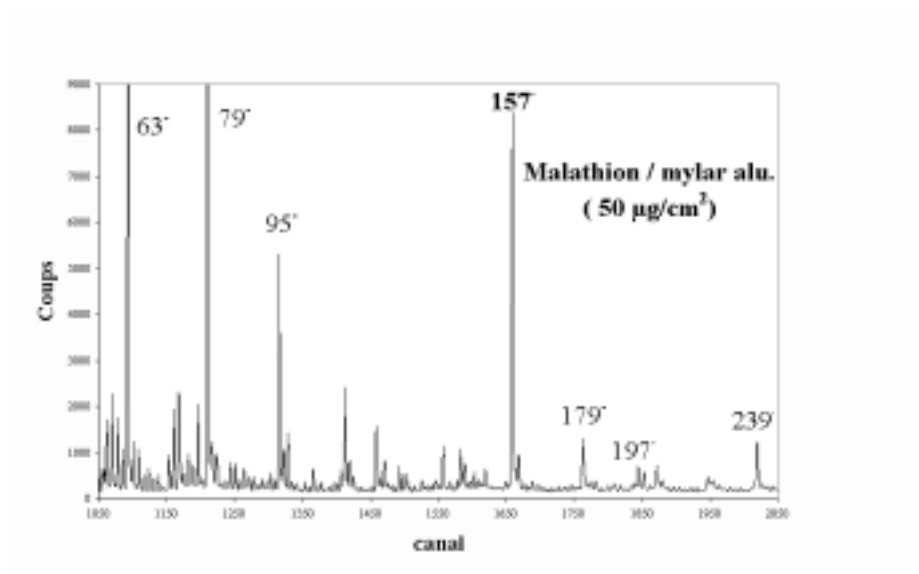


Figure 8

L'identification d'une imprégnation à 5000 ppm par le pic 157 est clairement mise en évidence dans la Figure 9, mais on peut voir qu'après 2 jours ce pic disparaît (avec une forte diminution de 63 et 79)

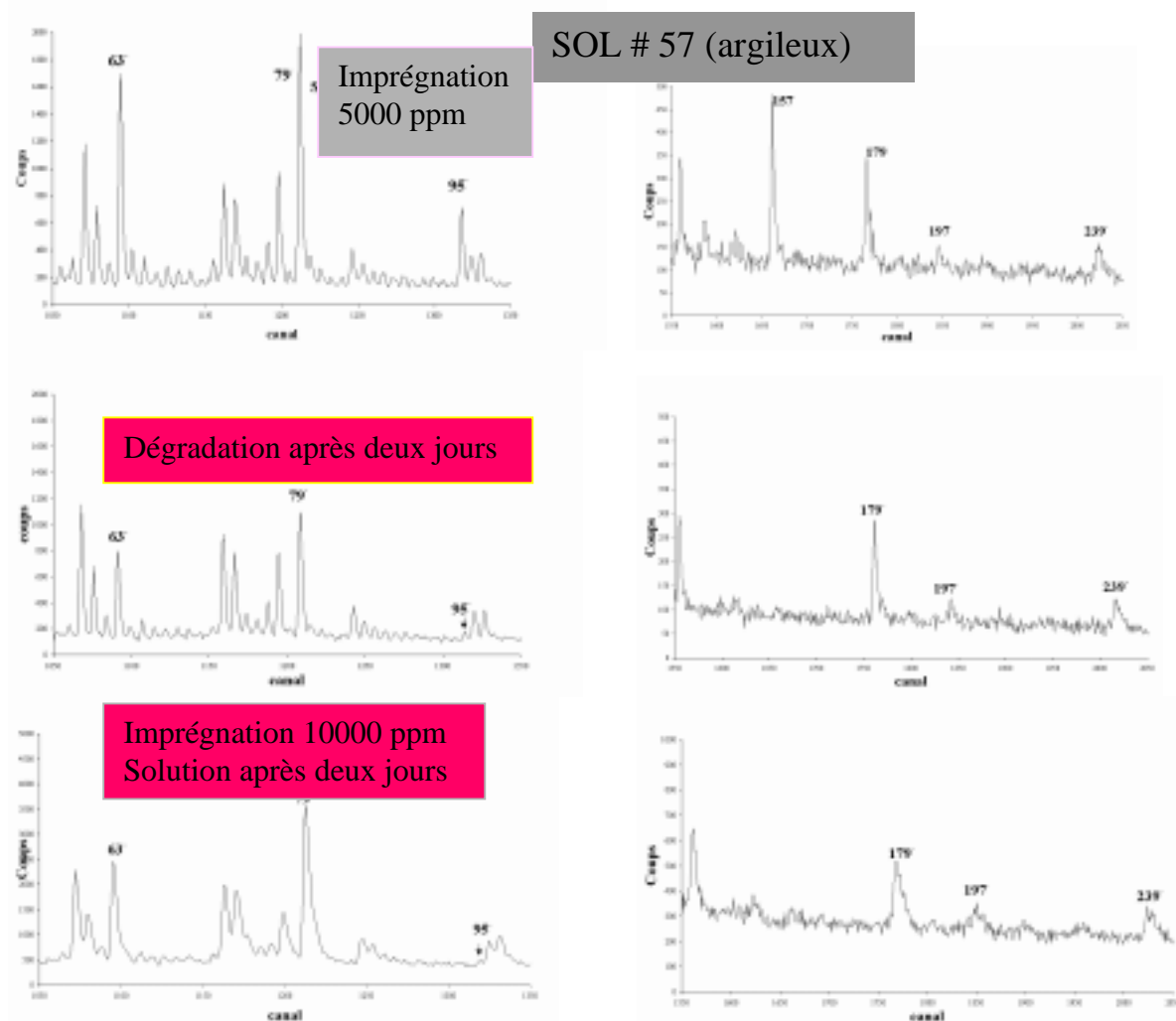


Figure 9

L'imprégnation à 10000 ppm ne permet de détecter aucun pic caractéristique mais elle a été réalisée deux jours après à partir de la solution mère (vraisemblablement dégradée).

La dégradation relativement rapide du malathion est le phénomène le plus marquant. En ce qui concerne la détection des faibles concentrations, si l'on compare les valeurs des rendements trouvés sur le mylar à celle trouvées sur le sol, le passage de 0.44 à 0.08% pour le 95 et de 0.7 à 0.08% pour le 157, fait correspondre 5 - 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ à 5000 ppm, ce qui est supérieur à nos estimations initiales.

GLYPHOSATE :

Le glyphosate est le composé de masse le plus faible. Il est soluble dans l'eau. Comme le montre le spectre **d'ions négatifs** de la fig. 10, obtenu à partir d'un dépôt homogène sur un substrat d'indium ($130 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) les pics caractéristiques sont ceux de la molécule déprotonée et surtout les deux pics PO_3^- et PO_2^- .

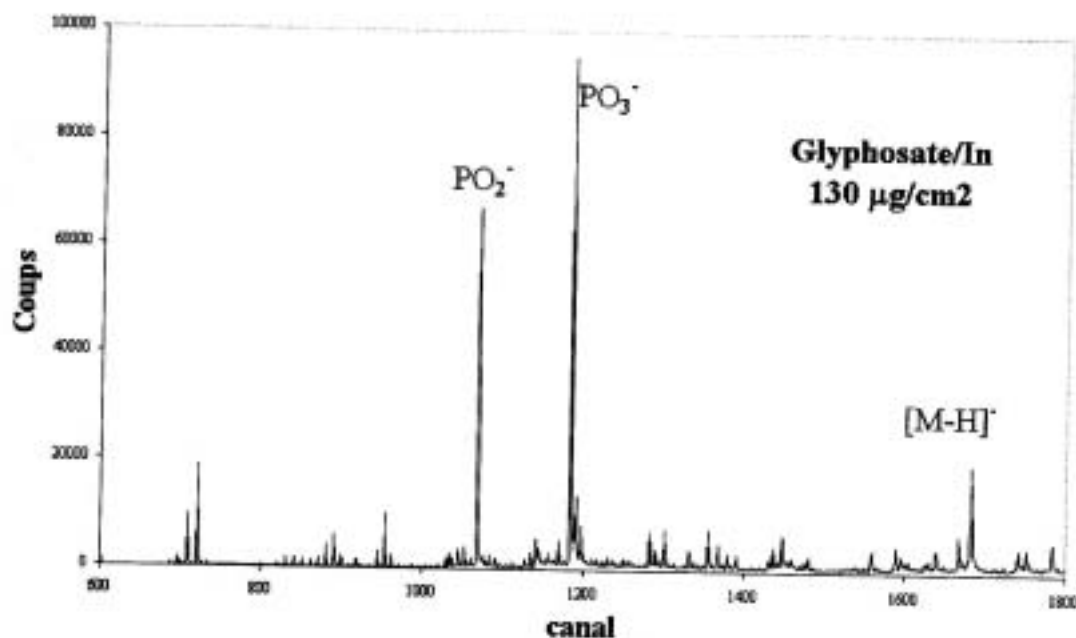
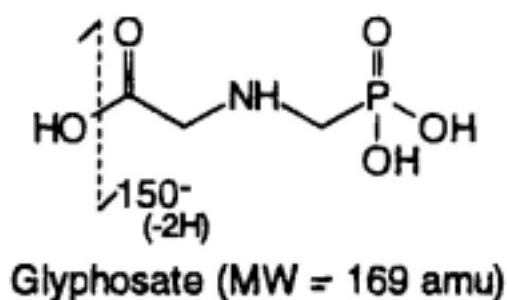


Figure 10

On peut, comme dans le cas du norflurazon, suivre l'évolution des rendements d'émission de ces ions en fonction de l'épaisseur de dépôts préparés ici par simple évaporation. Bien que les dépôts soient moins homogènes aux faibles teneurs, on peut toutefois observer que $[M-H]^-$ est difficilement détectable au-dessous de $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ alors que PO_2^- et PO_3^- sont encore détectés à $0.35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ils sont également dans le bon rapport d'émission.

La limite de détection sur le sol pourrait ainsi correspondre à 35 000 ppm pour une surface spécifique de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 3500 ppm si surface spécifique de $1 \text{ m}^2/\text{g}$

La dégradation à l'air de tels échantillons a été suivie sur l'échantillon de $130 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dont le spectre est montré Fig. 10. On constate une diminution des rendements au cours des 4 premiers jours, plus marquée (facteur 2) pour $[M-H]^-$ que pour PO_2^- et PO_3^- (facteur 1.2). Il apparaît que ces variations dépendent aussi de la concentration du dépôt, mais dans tous les cas, le fait marquant est que l'évolution de $[M-H]^-$ est plus marquée que celle de PO_2^- et PO_3^-

Au cours de ces toutes premières expériences, l'imprégnation des sols a été réalisée à Beyrouth, quelques semaines avant l'analyse et pour des teneurs n'excédant pas 1000 ppm. Avec des pics caractéristiques poussant dans une région où le bruit de fond est élevé, à l'exception du sol 1 (sable) on trouve des pics dont la position correspond à PO_2^- et PO_3^- (interférence connue avec le silicium). Dans ces conditions où la molécule n'est pas détectable, les interférences du sol interdisent toute détection à partir des pics principaux.

Par contre, on aurait pu s'attendre à détecter le glyphosate dans les filtrats des imprégnations à 1000 ppm réalisées à Beyrouth, ce qui n'a pas été le cas: ceci pose un problème inattendu de dégradation des solutions, constaté également de façon ponctuelle sur des préparations faites localement.

Discussion et Conclusion

Des quatre pesticides que nous avons étudié, le glyphosate est le seul pour lequel nous ne pouvons fixer une gamme de concentration détectable dans les sols. Cette concentration sera de toutes façons élevée en raison des interférences attendues dans les sols pour les pics correspondant à $\text{PO}_2^-/\text{PO}_3^-$. Il nous reste néanmoins à comprendre la dégradation des solutions mères.

Le norflurazon et le malathion ont été détectés dans les sols à des teneurs de 5000 ppm avec des rapports pic/fond laissant espérer des limites de détection bien inférieures surtout dans le cas du malathion. Dans les deux cas, on a cependant observé une dégradation rapide (quelques jours) des échantillons particulièrement importante pour le malathion.

L'oxyfluorfen a été également détecté à 5000 ppm et ne semble pas se dégrader de façon significative. L'observation de phénomènes de ségrégation incite cependant à des études plus systématiques.

Si l'on considère les pressions de vapeur respectives de ces pesticides, on peut raisonnablement attribuer la dégradation du malathion à son passage sous vide dans les conditions d'analyse (de l'ordre de 0.5 mPa) compte tenu de sa pression de vapeur la plus forte (5.3 mPa). Plus surprenante est alors la comparaison entre le norflurazon (0.0028 mPa) et l'oxyfluorfen (0.027 mPa), ce dernier étant apparemment plus stable. Le glyphosate enfin

présente la valeur la plus faible (0.0013 mPa), ce qui ne permet pas d'expliquer la non détectabilité du pesticide sur des solutions de plusieurs semaines.

Au-delà de la compréhension de ces phénomènes, qui fera l'objet de nos prochaines expériences, des améliorations notables peuvent être apportées pour améliorer la sensibilité de la méthode. La résolution du détecteur, par exemple, peut parfaitement permettre de résoudre le problème des interférences de l'émission $\text{PO}_2^-/\text{PO}_3^-$ du glyphosate dans les sols. Par ailleurs, on peut espérer rehausser l'intensité de l'émission induite en incorporant certains additifs dans les cibles. Enfin, la détection des ions positifs est prévue, compte tenu des valeurs souvent plus élevées de ce type d'émission, en particulier pour certains pesticides comme le paraquat (1) toujours cité en exemple. A l'exception de certains cas favorables de ce type, il apparaît toutefois que les domaines de concentration auxquels nous aurons accès se situeront généralement dans le domaine **100 à 1000 ppm**. (correspondant à un domaine d'épaisseurs inférieures au $1/10^{\text{ème}}$ de monocouche). Ceci peut paraître élevé si l'on compare aux gammes accessibles aux méthodes d'extraction (ppb) mais les avantages de la méthode sont décisifs en ce qui concerne les points suivants :

- C'est sur le même échantillon que peuvent s'effectuer les mesures correspondant aux traitements successifs qu'il peut recevoir. A cet égard, l'aspect non destructif de la méthode est considérable puisqu'il permet de s'affranchir de la reproductibilité des préparations.

- Cet échantillon ou plusieurs échantillons identiques (reproductibilité aisément contrôlable) vont pouvoir permettre de produire une grande quantité de données nécessaires au suivi des paramètres de dégradation (prohibitif avec les méthodes d'extraction)

- Enfin, et ce n'est pas un des moindres aspects (nécessaires) de la technique, les valeurs mesurées pourront être **quantifiées** grâce à l'apport de la technique PIXE, expérimentée par ailleurs dans la détermination des composants des sols (voir l'autre partie du rapport) et susceptible d'analyser les éléments F, P, S et Cl, présents dans les pesticides étudiés.

REFERENCES :

Ref 1 : J. Ingram, G. Groenewold, A.D. Appelhans, J.E. Delmore, J.E. Olson and David Miller : « Direct Surface analysis of pesticides on soil, leaves, grass and stainless steel by static secondary ion mass spectrometry », Environmental Science & Technology, Vol 31, N°2, 1997.

Ref 2 : G.S. Groenewold, A.K. Gianotto, J.E. Olson, A.D. Appelhans, J.C. Ingram, J.E. Delmore and A.D. Shaw « Static SIMS investigation of tetraethylammonium bromide on soil particles using ReO_4^- and Ga^+ projectiles », Int. J. of Mass Spec. and Ion Proc. 174 (1998) 129

Ref 3 : H. Feld, A. Leute, R. Zurmülen and A. Benninghoven « Comparative and complementary plasma desorption mass spectrometry/secondary ion mass spectrometry investigations of polymer materials » Anal. Chem. 63, 1991, 903

Ref 4 : B. Nsouli « Apport de la technique PDMS à l'étude des modifications induites dans des polymères utilisés en ambiance nucléaire » Thèse Université Claude Bernard Lyon1 (1992)

Ref 5 : H. Allali, O. Debré, M. Lambert, B. Nsouli, R. Somatri et J.-P. Thomas, « Etude de la dégradation de pesticides par analyse HSF-SIMS des sols traités », Rapport d'Activité de l'IPN Lyon 1996-1997, p 90.

Ref 6 : O. Becker, S. Della-Negra, Y. Le Beyec and K. Wien, « MeV heavy ion induced desorption from insulating films as a function of projectile velocity », Nucl ; Instr. and Meth. in Phys. res. B 16 (1986) 321

Ref 7 : S. Della-Negra and Y. Le Beyec « A compact fast data acquisition and data analysis system for time of flight mass spectrometry. Time and S.I. intensity measurements with a new multistop TDC. » Communication at the 6th Int. Conf. on Sec Ion Mass Spec. –SIMS VI – Versailles, 13-18 Sept. 1987